
**Hochauflösende
Elektronenenergieverlustspektroskopie
an Ammoniak adsorbiert auf einer
wassergesättigten
Si(001):(2×1) - Oberfläche**

**High Resolution Electron Energy Loss
Spectroscopy of Ammonia Adsorbed
on a Water Reacted
Si(001):(2×1) Surface**

Bachelorarbeit

im

Studiengang

„Bachelor of Science“

im Fach Physik

an der Fakultät für Physik und Astronomie
der Ruhr-Universität Bochum

von

Niklas Fornefeld

aus

Paderborn

RUHR
UNIVERSITÄT
BOCHUM

RUB

Bochum Sommersemester 2015

Zusammenfassung

In dieser Bachelorarbeit wurde die Adsorption von Ammoniak (NH_3) auf der wassergesättigten $\text{Si}(001):(2\times 1)$ -Oberfläche mit der Hochauflösenden Elektronenenergieverlustspektroskopie (HR-EELS) bei 300 K und 125 K untersucht. Dafür wurden HR-EEL-Spektren des $\text{NH}_3(001):(2\times 1)$ -Systems bei verschiedenen NH_3 -Dosen und Messwinkeln (off-spekular) aufgenommen und das Auftauverhalten analysiert.

Abstract

In this Bachelor thesis we studied the adsorption of ammonia (NH_3) on the water reacted $\text{Si}(001):(2\times 1)$ surface by High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy (HR-EELS) at 300 K and 125 K. HR-EEL spectra of the $\text{NH}_3(001):(2\times 1)$ system at different doses and angles were recorded and the warming behavior was analysed.

Inhaltsverzeichnis

1. Motivation	2
2. Grundlagen	5
2.1. Elektronenstreuung	5
2.1.1. Dipolstreuung	6
2.1.2. Stoßstreuung	7
2.2. Eigenschaften und Reaktivität	7
2.2.1. Siliziumoberfläche	7
2.2.2. Ammoniak NH ₃	9
2.2.3. Wasser H ₂ O	10
3. Experiment	12
3.1. Ultrahochvakuumkammer	12
3.2. EEL-Spektrometer	13
3.3. Probenpräparation	15
3.3.1. Reinigung	15
3.3.2. Dosierung	16
3.3.3. Probenkühlung	18
3.4. HR-EELS-Messung	18
4. Ergebnisse und Diskussion	19
4.1. Datenaufbereitung	19
4.2. Reine Si-Oberfläche	19
4.3. H ₂ O adsorbiert auf Si	21
4.4. NH ₃ adsorbiert auf Si	24
4.5. NH ₃ adsorbiert auf wassergesättigtem Si	26
4.5.1. Adsorption bei tiefen Temperaturen	26
4.5.2. Dosierungsreihe bei tiefen Temperaturen	31
4.5.3. Off-spekular Messung bei tiefen Temperaturen	35
4.5.4. Auftauverhalten	37
5. Fazit	41
6. Ausblick	43
Literaturverzeichnis	44
A. Anhang	47

1. Motivation

Halbleiter sind in der heutigen Zeit ein unverzichtbarer Bestandteil nahezu aller technischen Geräte und prägen somit direkt oder indirekt tagtäglich unser Leben. Das neue Feld der organische Halbleitermaterialien umfasst dabei die Entwicklung von kostengünstigen, flexiblen und großflächig einsetzbaren Bauteilen für die (opto-)elektronische Anwendung wie LEDs, Feldeffekt-Transistoren, Solarzellen und Sensoren. Organische Funktionsmaterialien besitzen dabei Vorteile wie simple technische Verarbeitung und vielfältige Anwendungsbereiche und können zukünftig in „organischer Elektronik“ die etablierte siliziumbasierte Halbleitertechnologie ergänzen oder sogar ablösen [3].

Aktuelle Grundlagenforschung auf diesem Gebiet beschäftigt sich besonders mit der Grenzfläche zwischen anorganischen Halbleitern und organischem Material, da erst durch die richtige Grenzflächenbeschaffenheit die Funktion des jeweiligen Bausteins ermöglicht wird und in späteren Schritten die Modifikation der Eigenschaften zulässt.

Die (001)-Oberfläche von Silizium, als Vertreter der anorganischen Elementhalbleiter, ist durch ihre leichte Präparation und Beständigkeit für das Verständnis der Moleküladsorption auf atomarer Größenskala prädestiniert. Dabei ist auch die wassergesättigte Si(001):(2×1)-Oberfläche aufgrund der wenig untersuchten Reaktivität ein aktuelles Forschungsthema: Es wurde zum Beispiel gezeigt, dass sie ideale Grundvoraussetzungen für die Atomlagenabscheidung von Metalloxiden besitzt und selektive Ankopplung von organischen Molekülen ermöglicht, die auf reinen Oberflächen durch die Vielzahl möglicher Adsorptionsgeometrien nicht kontrollierbar ist [8].

Die Adsorption von H₂O ist ein gut verstandener Vorgang (vgl. [25]; [40]): Wasser dissoziiert an der Oberfläche in Monohydrid- und Hydroxygruppen (H,OH), die sich über kovalente Bindungen an Siliziumatome anlagern. Um den Säuregrad der adsorbierten Hydroxy-Gruppen (Si–OH) festzulegen, der eng mit der gesamten Reaktivität verknüpft ist, werden der Si(001)/(H,OH)-Oberfläche Moleküle bekannter Basenstärke angeboten, um über das Bindungsverhalten den pK_a -Wert der Si–OH-Gruppen einzuordnen [37].

Ammoniak (NH₃) ist neben Pyridinen und Amidinen für diese Anwendung besonders geeignet, da es mit einem pK_a -Wert von 9,25 genau in den Bereich der Si–OH-Säurestärke fällt, der von Xu et al. [47] auf 7,56 - 10,71 eingegrenzt wurde. Es wurde gezeigt, dass anorganische Moleküle bei Raumtemperatur mit adsorbierten Aminoresten Si–NH₂ unter UHV-Bedingungen reagieren. Zudem fördern diese Reste auf der Si(001)-Oberfläche das kristalline Wachstum von Metall-Liganden über die Abstoßung zwischen dem π -Elektronensystem des Dekomposits und dem freien Elektronenpaar der Aminogruppe (vgl. [32]).

Die Adsorption von NH₃ an der reinen Si-Oberfläche wurde durch theoretische ([11], [16], [45]) und experimentelle Studien ([32], [27], [18]) untersucht, was die eindeutige Zuordnung der Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Substrat für diese Arbeit erleichtert (siehe Kapitel 4.4).

Neben der Infrarot- und Ramanspektroskopie ist die hier verwendete *Hochauflösende Elektronenenergie Verlustspektroskopie* (HR-EELS, engl.: High Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy) eine bedeutende Messmethode zur Untersuchung von Rotations- und Schwingungsmoden in der Oberflächenphysik. Über den Energieverlust eines einfallenden Elektronenstrahls nach der inelastischen Streuung an der Oberfläche kann auf die elektronische Anregung von Schwingungsmoden des Bulk-Materials bzw. von Adsorbaten geschlossen wer-

den. Elektronen dienen dabei sowohl zur Schwingungsanregung, als auch als Informationsträger. Die resultierenden Schwingungsspektren von Adsorbaten sind äußerst empfindlich auf Bindungsverhältnisse, Kraftkonstanten, Masse der wechselwirkenden Teilchen und der lokalen Geometrie des Wechselwirkungsplatzes [22]. Zeitaufgelöste Messungen erlauben es, ganze Reaktions-, Adsorptions- und Desorptionsschritte sogar bei geringen Oberflächenbedeckungen von weniger als eine Monolage nachzuvollziehen, wodurch sich die HREELS gegenüber den anderen Schwingungsspektroskopiemethoden auszeichnet.

In dieser Arbeit werden erste HR-EELS-Ergebnisse zu der Adsorption von NH_3 auf einer wassergesättigten $\text{Si}(001):(2 \times 1)$ -Oberfläche unter UHV-Bedingungen bei Raumtemperatur und $< 150 \text{ K}$ vorgestellt und erläutert. Rochet [37] untersuchte zuvor die Wechselwirkung von NH_3 mit Hydroxygruppen (OH-Gruppen) auf einer wassergesättigten $\text{Si}(001):(2 \times 1)$ -Oberfläche bei 150 K mithilfe von XPS (Röntgenphotoelektronenspektroskopie) [37], wobei sich einige Fragestellungen ergaben, auf die mit der HR-EEL-Spektroskopie eingegangen werden konnte.

Die Arbeitsgruppe um Rochet fand Hinweise auf die molekulare Adsorption von NH_3 über Wasserstoffbrücken zu den OH-Gruppen (ohne deren Deprotonierung) bei tiefen Temperaturen, wie es bereits durch theoretische Berechnungen von Civalleri [12] bzw. in einer Raman-Spektroskopie-Studie von Murray [33] gezeigt wurde. Unklar ist jedoch geblieben, welche der zwei in Abbildung 1 schematisch dargestellten Wasserstoffbrücken-Variante das NH_3 dabei eingeht: Prinzipiell kann NH_3 als Protonen-Donor über sein H an das O oder als Protonen-Akzeptor über das freie Elektronenpaar des N an das H der isolierten Hydroxygruppe binden. Die HR-EEL-Spektroskopie kann in diesem Fall über die Verschiebung charakteristischer Verlustpeaks zur Aufklärung der Bindungsverhältnisse beitragen (siehe Kapitel 4.5). Dafür wurden Spektren von dem oben genannten System aufgenommen und die Entwicklung der Verlustpeaks nach der NH_3 -Dosierung analysiert.

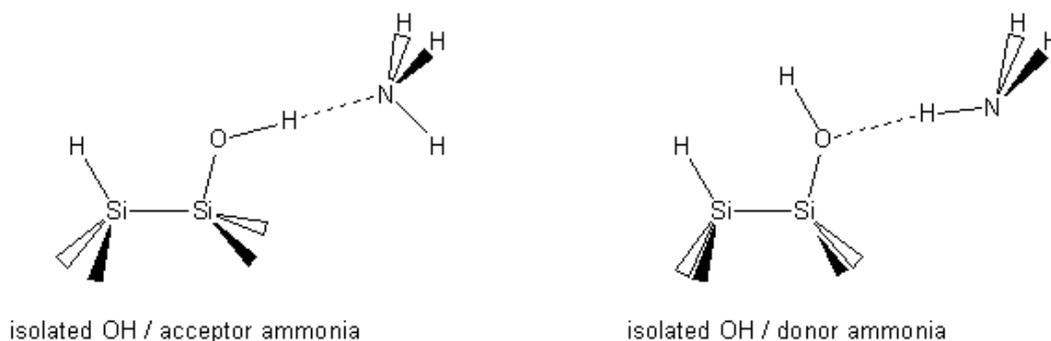


Abbildung 1: Zwei grundlegende Bindungsmöglichkeiten [37]: (**rechts**) bindet NH_3 als *Protonen-Donor* über sein H an das O oder (**links**) als *Protonen-Akzeptor* über das freie Elektronenpaar des N an das H des Silanols

Untersuchungen auf Desorption von N-Gruppen an der zuvor NH_3 -dosierte $\text{Si}(001)/(\text{H},\text{OH})$ Probe nach dem Erwärmen auf 300 K wurden durch die vermutete Bildung $\text{Si}-\text{NH}_2$ motiviert, die Rochet [37] in der XPS-Studie fand. Ergänzend wurden *off-spekular* Spektren erstellt um die Dipoleigenschaften der gefundenen Adsorbatschwingungen bewerten zu können.

Ammoniak auf $\text{Si}(001)/(\text{H},\text{OH})$ wurde gezielt in einem Temperaturbereich zwischen 120 K und 150 K untersucht, da durch die verringerte Temperatur die Desorptionsrate des Adsorbats im Vergleich zur Raumtemperatur kleiner ist und sich so eine stabile (messbare) Adsorbats-

schicht bilden kann. Die untere Temperaturgrenze wurde dabei so gewählt, dass sich keine Multilagenn NH_3 (NH_3 -Eis) abscheiden, da diese nach Gland et al. bei ca. 120 K von der ersten chemisorbierten Lage desorbieren [21]. Eine TPD-Studie von Benndorf bestätigt dieses Ergebnis [4]. Die molekulare Adsorption von H_2O auf $\text{Si}(001)/(\text{H},\text{OH})$ bzw. Eisbildung ist dagegen schon bei 140 K möglich, sodass diese von Rochet [37] durch Restgasadsorption während der Kühlung in Betracht gezogen wurde, aber nicht nachgewiesen werden konnte. Auch hier soll ein EEL-Spektrum Klarheit über die Eisbildung während des Adsorptionsprozesses bringen, da Multilagenn sowohl für die Untersuchung der Adsorptionseigenschaften, als auch für die spätere Anwendung größtenteils unerwünscht sind.

Zusammengefasst sind folgende Schritte durchgeführt worden:

- 1. Präparation einer $\text{Si}(001)/(\text{H},\text{OH})$ -Oberfläche bei 300 K & EEL-Spektrum**
Das Spektrum dient als Referenz für die folgenden Tieftemperaturspektren
- 2. Abkühlen der $\text{Si}(001)/(\text{H},\text{OH})$ -Oberfläche auf ca. 125 K & EEL-Spektrum**
Die H_2O -Eisbildung über Multilagennadsorption von Restwasser nach dem Kühlvorgang wurde geprüft
- 3. Dosierung von NH_3 bei 125 K & EEL-Spektrum**
Für die Analyse der Adsorption von NH_3 wurden Spektren mit Dosierungsparametern wie bei Rochet [37] aufgenommen, um die oben genannten Möglichkeiten der Wasserstoffbrückenbindung zwischen NH_3 und OH über die Verschiebung der Si-OH respektiv zur reinen $\text{Si}(001)/(\text{H},\text{OH})$ zu identifizieren.
- 4. EEL-Spektrum nach dem Erwärmen des bei 125 K adsorbierten Systems auf 300 K**
Es wurde analysiert, welche Adsorbate nach dem Erhitzen unverändert auf der Oberfläche geblieben sind und ob sich Si-NH₂ bei tiefen Temperaturen gebildet hat.

Zu Beginn werden in Kapitel 2 die theoretischen Grundlagen der Elektronenstreuung behandelt und die Eigenschaften der hier verwendeten Stoffe (Silizium, Ammoniak und Wasser) vorgestellt. Anschließend wird der experimentelle Aufbau (UHV-Kammer und EEL-Spektrometer) und die Probenpräparation einschließlich der Messschritte in Kapitel 3 beschrieben. Die Darstellung, Auswertung und Diskussion der Ergebnisse erfolgt in Kapitel 4 für jede Adsorbat-Substrat-Kombination einzeln und wird in Kapitel 5 in einem Fazit zusammengefasst dargestellt. Ein Ausblick auf weitere Forschung zu Fragestellungen, die sich in diesem Rahmen ergeben haben schließt die Arbeit.

2. Grundlagen

2.1. Elektronenstreuung

HR-EELS ist eine spektroskopische Methode, molekulare Vibrationen über den Energieverlust von niederenergetischen Elektronen zu untersuchen. Das zugrunde liegende Prinzip ist die Elektronenstreuung an Festkörperoberflächen bzw. Adsorbaten, deren physikalische Grundlagen in diesem Kapitel kurz erläutert werden sollen:

Man unterscheidet zwischen der elastischen Streuung, bei der das Elektron neben einer Richtungsänderung keinen Energieverlust erfährt und der inelastischen Streuung, bei der durch die Wechselwirkung mit der Oberfläche bzw. mit den Adsorbaten ein zusätzlicher Energieverlust / -gewinn entsteht (vgl. Abbildung 3).

Regt ein Elektron ein Schwingungsmode an der Oberfläche an oder ab, so ändert sich seine ursprüngliche Energie E_i bzw. sein Wellenvektor \vec{k}_i nach den Erhaltungssätzen für Energie und Impuls ($\vec{p} = \hbar\vec{k}$),

$$\Delta E = E_f - E_i = \mp \hbar\omega \quad (1)$$

wobei E_f die Energie des Elektrons nach der An- bzw. Abregung des Schwingungsquants $\hbar\omega$ ist. Für den elastischen Fall mit $\Delta E = 0$ ist die kinetische Energie erhalten und es gilt $E_f = E_i$. Aus Symmetriegründen bleibt bei der Streuung an einer Oberfläche in beiden Fällen nur die parallele Komponente des Impulses k_{\parallel} erhalten [24]:

$$k_{f\parallel} = k_{i\parallel} - \vec{q}_{\parallel} - n\vec{G} \quad (2)$$

\vec{q}_{\parallel} ist dabei der Wellenvektorübertrag zwischen Elektron und Phonon, $n\vec{G}$ ein n -faches eines reziproken Oberflächengittervektors \vec{G} , der im folgenden gleich 0 gesetzt wird. Für \vec{q}_{\parallel} gilt zudem

$$\vec{q}_{\parallel} = \Delta\vec{k}_{\parallel} < \frac{2\pi}{d} \quad (3)$$

mit dem Abstand d des Elektrons zur Oberfläche [22].

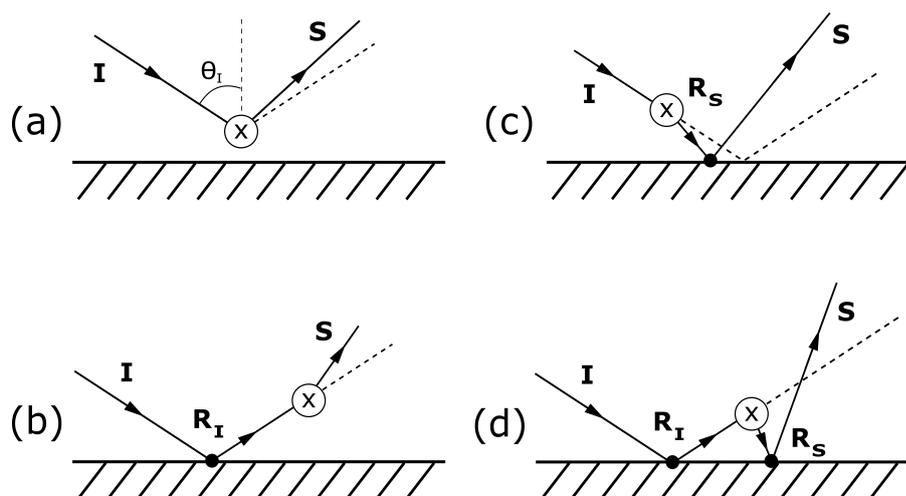


Abbildung 2: Schematische Darstellung der vier möglichen Streuprozesse mit den Vektoren \mathbf{I} und \mathbf{S} des eintreffenden bzw. gestreuten Elektrons. R_I und R_S stehen für die jeweiligen Reflexionskoeffizienten und das umkreiste X für den Streupunkt - (a) Weitwinkelstreuung; (b) Reflexion-Streuung; (c) Streuung-Reflexion; (d) Reflexion-Streuung-Reflexion

Wie Abbildung 3 zeigt werden die elastisch gestreuten Elektronen mit $\Delta E = 0$ und $k_{f\parallel}^{\vec{}} = k_{i\parallel}^{\vec{}}$ ($q_{\parallel}^{\vec{}} = 0$) in der *spekularen* (spiegelnden) Richtung mit $\Theta_i = \Theta_f$ reflektiert. Für einen endlichen Wellenvektorübertrag bei der inelastischen Streuung ändert sich Θ_f je nach Betrag von $q_{\parallel}^{\vec{}}$ und das Maximum der Streuung wandert in die *off-spekulare* Richtung.

In dieser Arbeit wird fast ausschließlich in spekulärer Richtung gemessen (vgl. Kapitel 3.2), sodass nur Elektronen vom Detektor erfasst werden, die keinen bzw. nur einen sehr geringen Impulsübertrag erleiden. Wie im Folgenden beschrieben gehören Anregungen dieser Art zu der langreichweitigen Wechselwirkung (Dipolwechselwirkung) zwischen Elektron und Oberfläche, während *off-spekular* Messungen vor allem die Elektronen erfassen, bei denen $q_{\parallel}^{\vec{}}$ über die kurzreichweitige Stoßstreuung wesentlich größer ist [22] [15] [24].

Allgemein können Elektronen den vier in Abbildung 2 dargestellten Streuprozessen folgen: Das umkreiste X zeigt hier jeweils die Stelle der Streuung, die im Ablauf sowohl vor (c) als auch nach der Reflexion (b) stehen kann. Die Mehrfach-Phononenanregung (d) kann nach Ibach und Mills auch als Kombination von unabhängigen Einzelanregungen betrachtet werden, sodass dieser Prozess nicht als gesonderter Fall behandelt werden muss [24]. Auch die Weitwinkelstreuung (a), bei der das Elektron gar nicht an der Oberfläche reflektiert und die Annahme kleiner Impulsüberträge $q_{\parallel}^{\vec{}} \ll k_i^{\vec{}}, k_s^{\vec{}}$ nicht stimmt kann außer Acht gelassen werden, sodass sich die Streuung durch die beiden Zwei-Stufen-Prozesse (b) und (c) erklären lässt.

2.1.1. Dipolstreuung

Dipolstreuung basiert auf der langreichweitigen Coulomb-Wechselwirkung von eintreffenden Elektronen mit dem lokalen Feld eines ausgedehnten Oberflächengebiets. Diese wird dabei nicht direkt getroffen, sondern das Elektron wechselwirkt in einem Abstand von ca. 6 nm [15].

Die glatte und reine Oberfläche eines perfekten Kristalls besitzt ein statisches Dipolmoment μ_0 . Adsorbate auf einer leitenden Festkörperoberfläche, die aufgrund ihrer Polarität ein elektrisches Dipolmoment μ besitzen, erzeugen ein Bildipolmoment im Festkörpervolumen. Alle Dipolkomponenten μ_{\parallel} parallel zur Oberfläche löschen sich aufgrund von Symmetriegründen in Summe aus (vgl. Abb. 3a) und es bleibt effektiv ein senkrecht Moment $\mu_z = 2\mu_{\perp}^0$ übrig. Durch Schwingungen des Adsorbats oder jegliche Fluktuationen in der Ladungsträgerdichte, sei es im Festkörper oder im Adsorbat selber, wird das entstehende elektrische Dipolfeld im Vakuum über der Oberfläche zeitlich moduliert. Nähert sich nun ein Elektron mit der Geschwindigkeit \vec{v} wird auch hier eine Bildladung im Festkörper induziert und es entsteht ein zeitlich variables elektrisches Feld \vec{E} (siehe Abb.3b).

Durch die wechselseitige Beeinflussung von Elektron und oszillierendem Dipol (Adsorbat), können höhere Schwingungsmodi angeregt werden, was mit einem Energieverlust von $\hbar\omega$ einhergeht (vgl. Kapitel 2.1). Hierbei streut das oszillierende Dipolfeld eintreffende Elektronen. Die Intensitätsverteilung inelastisch gestreuter Elektronen hat dabei ihr Maximum in spekulärer Richtung nahe dem Beugungsreflex (siehe Abb. 3 b)). Nicht jede Schwingung wird durch diesen Mechanismus gleich stark angeregt: Aus der Bedingung, dass \vec{E} senkrecht auf der leitenden Oberfläche stehen muss (siehe Abb. 3 a)) folgt, dass nur Molekülschwingungen angeregt werden können, die eine nicht verschwindende Dipolkomponente μ_{\perp} besitzen [24]. Durch Umverteilungseffekte von Ladungen an der Oberfläche kann dennoch auch ein effektives Dipolmoment μ_{\perp} für Schwingungen resultieren, die dies normal nicht aufweisen. So tragen Schwingungen mit einem Dipolmoment parallel zur Oberfläche um $|\epsilon|^{-2}$ weniger zur Elektronenstreuung bei als solche mit einem senkrechten [26]. Silizium besitzt eine dielektrische Funktion von $\epsilon = 12$, sodass hier eine Beobachtung von parallelen Dipolen ausgeschlossen werden kann.

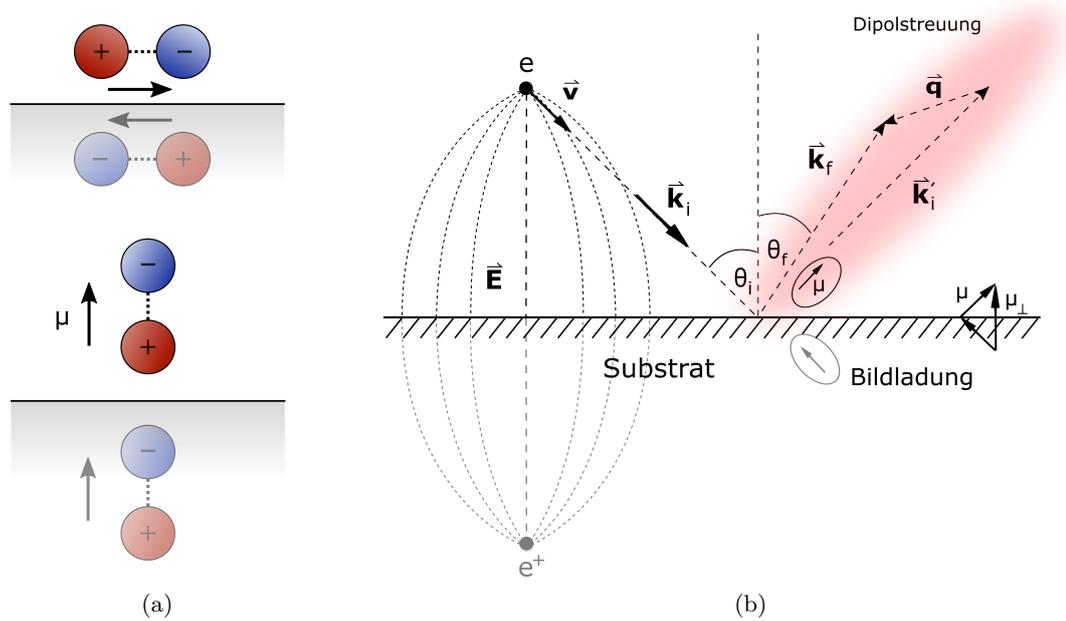


Abbildung 3: a) Auf einem leitenden Substrat entstehen Spiegelladungen der Dipole, wobei sich die \perp -Komponente je nach Orientierung auslöscht oder verstärkt.
 b) Ein eintreffendes Elektron e mit Energie E_i , Impuls \vec{k}_i und Geschwindigkeit \vec{v} wird am effektiven Coulombfeld eines Oberflächendipols μ elastisch in den Zustand E_f / k_i^- gestreut wobei kein Impulsübertrag mit einem Phonon q_{\parallel} stattfindet ($\Theta_i = \Theta_f$). Über die Spiegelladung e^+ entsteht ein oszillierendes Dipolfeld \vec{E} , das Schwingungen von μ_{\perp} senkrecht zur Oberfläche anregen kann (inelastische Streuung). Dabei ist $q_{\parallel} > 0$ und $\Theta_i \neq \Theta_f$.

2.1.2. Stoßstreuung

Die Stoßstreuung (engl.: impact scattering) ist ein kurzreichweitiger Streumechanismus, über die abstoßende Wechselwirkung eintreffender Elektronen mit Valenz-/ Schalenelektronen der Oberflächenatome. Man kann sie somit von einem direkten Stoß zwischen Elektron und Atom betrachten, wodurch es bei der Anregung im Vergleich zur Dipolstreuung keine bevorzugte Schwingungsrichtung gibt. Die Reichweite liegt im Bereich von 1 \AA [22] wodurch das Elektron im Substrat selber gestreut wird, da Elektronen mit $E = 5 \text{ eV}$ ca. 10 \AA (d.h. 3-4 Atomlagen) tief eindringen [24]. Aus der kurzen Wechselwirkungsdistanz und einem (nach Gleichung 3) vergleichsweise hohem Impulsübertrag parallel zur Oberfläche q_{\parallel} folgt eine breite Winkelverteilung, die sich über die spekulare Richtung hinaus ($\Theta_i \neq \Theta_f$) erstreckt. Die Intensität ist hier zwei Größenordnungen kleiner als bei der Dipolstreuung [24]. Durch Erfassung aller möglichen Schwingungsgeometrien stellt die winkelabhängige Messung der stoßgestreuten Elektronen eine sinnvolle Ergänzung zur spekularen Messgeometrie dar.

2.2. Eigenschaften und Reaktivität

2.2.1. Siliziumoberfläche

Silizium (Si) ist ein Element der IV. Hauptgruppe und kristallisiert in Diamantstruktur (fcc) mit einer Gitterkonstante von $5,43 \text{ \AA}$ [28]. Durch die sp^3 -hybridisierten Orbitale geht jedes Siliziumatom vier Bindungen mit den Nachbaratomen ein.

Saubere Festkörperoberflächen unterscheidet man im Allgemeinen in rekonstruierte und nicht-Rekonstruierten. Im ersten (hier relevanten) Fall relaxieren die Gitterverspannungen der Oberflächenatome, die durch die Ausbildung einer Grenzfläche entstehen und es resultiert eine neue Überstruktur über dem Volumengitter. Die äußeren beiden Atomlagen sind durch die Symmetriebrechung an der Oberfläche dipol-aktiv (für HREEL-Spektroskopie relevant), da elektrische Felder, die durch Auslenkungen der Si-Atome (bzw. optische Phononen) resultieren, nicht wie im Kristallvolumen kompensiert werden [24].

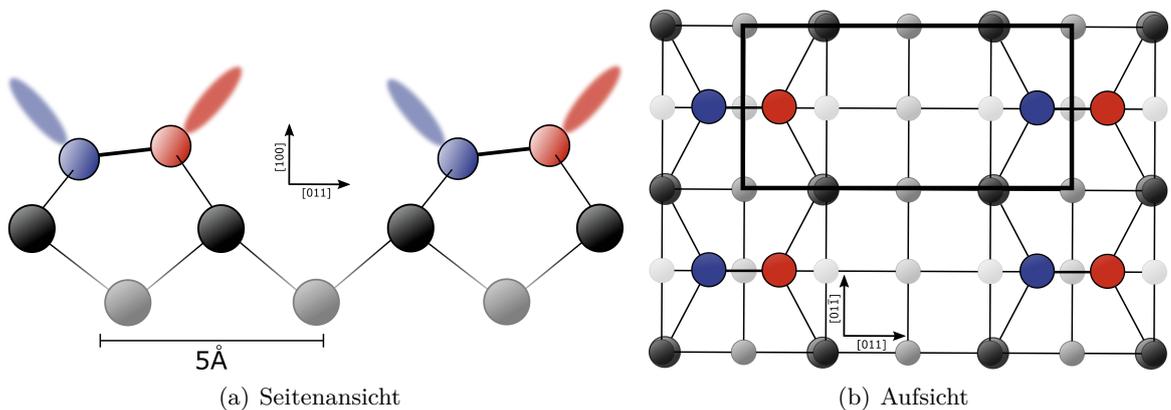


Abbildung 4: (a) Seitenansicht der (2×1) -Rekonstruktion nach der *Jahn-Teller-Verzerrung*: Zwei benachbarte Si-Atome bilden ein Dimer mit je einem „up“ (rot) und „down“ (blau) Atom (Bindungslänge ca. 2,3 Å [45]) - (b) Der schwarze Rahmen zeigt die Einheitszelle der Überstruktur in der Draufsicht; Graustufen die Atomlage

In dieser Arbeit wird eine Siliziumoberfläche mit (2×1) -Rekonstruktion verwendet, die in Abbildung 4 dargestellt ist. Hier sind die Si-Atome an der Oberfläche paarweise über eine starke σ -Bindung (Dimerbindung) verbunden und bilden Dimer-Reihen, bei denen die Anzahl der nichtbindenden Orbitale (mit je einem Elektron gefüllt) im Vergleich zu der energetisch ungünstigeren (1×1) -Rekonstruktion halbiert ist. Durch die schwache π -Bindung dieser *dangling bonds* ist die Oberfläche sehr reaktiv: Adsorbate können an der Oberfläche sowohl molekular binden, als auch dissoziieren, wobei die Spaltprodukte die Dimere sättigen. Sind alle Dimere durch kovalent gebundene Moleküle gesättigt, bietet die Rekonstruktion keine weiteren Adsorptionsplätze für die Chemisorption und die Haftwahrscheinlichkeit S für eintreffende Moleküle sinkt [42]. Unter bestimmten Bedingungen kann die Dimer-Bindung aufbrechen und die (1×1) -Oberfläche entsteht, auf der mehr Bindungsstellen zur Verfügung stehen. Allgemein besteht die (001) -Oberfläche zu gleichen Teilen aus (2×1) - bzw. (1×2) -Einheiten, die Dimer-Reihen senkrecht zueinander in der Oberflächenebene bilden [32].

Bei der Bildung von Dimeren erfährt die Struktur eine zusätzliche Energieabsenkung von 0,2 eV/Dimer durch die Verkippung der Dimeratome um 18° wobei ein („up“) Atom zu einer sp^3 -Konfiguration mit einem freien Elektronenpaar, ein („down“) Atom zu einer sp^2 -Konfiguration ohne freie Elektronen tendiert (*Jahn-Teller-Effekt*) [9]. Die Ausrichtung der Dimerverkippung wechselt bei Raumtemperatur mit einer Frequenz von 10^{11} Hz, da dafür nur eine relativ geringe Energiebarriere von 0,1 eV überwunden werden muss. Durch benachbarte Kristalldefekte oder Verunreinigungen kann die Ausrichtung jedoch lokal festgesetzt werden, wobei bei der Kühlung des Substrats unter 120 K die komplette Bewegung „ausfriert“ und die Oberfläche statisch wird [46]. Auch Adsorbate ändern die Verkippung der Dimere: Die Verschiebung von Elektronendichten, die bei der Chemisorption entstehen, beeinflussen zusammen mit sterisch verbotenen Geometrien die Stärke der Dimerbindung und

somit deren Länge und räumliche Anordnung [40]. Die beiden Enden der verkippten Dimere bieten durch ihren unterschiedlichen elektronischen Charakter mehrere Adsorptionsmöglichkeiten und ermöglichen verschiedene Bindungskonfigurationen: Zum Beispiel bindet ein nukleophiles Molekül an dem elektronenarmen „down“-Atom; ein elektrophiles Molekül an dem elektronenreichen „up“-Atom. Weitere Ausführungen zu der Reaktivität der Silizium-Oberfläche sind in einer Arbeit von J.H.G. Owen [35] nachzulesen.

Insgesamt ist die Si(001):(2×1)-Oberfläche sehr stabil, da die Rekonstruktion sowohl bei den in dieser Arbeit wichtigen Temperaturen von ≤ 150 K, als auch bei der Dosierung mit H₂O und NH₃ erhalten bleibt [42].

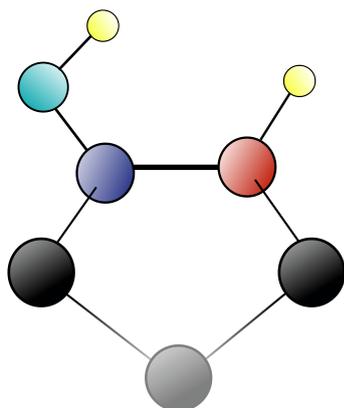


Abbildung 5: Wasser dissoziiert über Silizium-Dimere (OD-Konfiguration) wobei die Dissoziationsprodukte H / OH die *dangling bonds* sättigen

Im Rahmen dieser Arbeit ist vor allem die Reaktivität der Si(001)/(H,OH)-Oberfläche interessant, die bereits sehr früh im Fokus diverser Studien stand, da es nur sehr schwer möglich ist eine komplett wasserfreie Si-Oberfläche herzustellen. Eine EELS Untersuchung der Chemisorption von Wasser auf der Si(001):(2×1)-Oberfläche zeigte unter anderem dessen dissoziative Adsorption, wobei die dabei entstehenden H- und OH-Gruppen die freien Bindungen der Silizium-Dimere sättigen und die (2×1)-Rekonstruktion bestehen bleibt [25], [38]. Molekulare Adsorption wurde dabei nicht beobachtet. Diese On-Dimer (OD) Dissoziation ist in Abbildung 5 dargestellt. Die inter-dimer bzw. inter-dimer-row Varianten werden nicht weiter erläutert, da sie nach Chung

[11] energetisch ungünstiger sind, sind aber zur Vollständigkeit in Abbildung 22 (siehe Anhang) dargestellt. Die Reaktivität der Oberfläche nimmt bei der Bedeckung so lange ab, bis alle Dimere abgesättigt sind, sodass eine weitere Adsorption in der ersten Lage nicht mehr stattfindet. Es resultiert eine Sättigungsbedeckung von einer Monolage, wobei die gebundenen H/ OH-Gruppen bis zu einer Temperatur von 1200 K stabil sind [41].

Auf einer perfekt bedeckten Si(001)/(H,OH)-Oberfläche adsorbieren auftreffende Moleküle sowohl über Säure-Base-Reaktionen, als auch über die Ausbildung von Wasserstoffbrücken an den stark polaren Silanolen (Si–OH-Gruppen). Letztere Wechselwirkung ist als Physisorption im Vergleich zu kovalenten Bindungen (Chemisorption) relativ schwach, wodurch sie erst bei tiefen Temperaturen (und somit geringerer Translationsenergien der Moleküle) einen relevanten Beitrag zur Bedeckung bewirken. Zudem kann die Hydroxy-Gruppe wie molekulares H₂O in einer Säure-Base-Reaktion (Protolyse) (de-)protoniert werden und eine kovalente Bindung mit dem jeweiligen Reaktionspartner eingehen (vgl. Kapitel 2.2.3).

2.2.2. Ammoniak NH₃

NH₃ ist eine Wasserstoffverbindung von Stickstoff und unter Normalbedingungen ein farbloses, stechend riechendes Gas mit einem Schmelzpunkt von -77 °C und einem Siedepunkt von -33,5 °C [10]. Die relative Molekülmasse beträgt 17 u und der Dampfdruck p_{dampf} von Wasserfreiem NH₃ 8620 mbar. Als polares Molekül besitzt NH₃ ein starkes Dipolmoment von 1,47 *Debye*, das von dem oberen freien Elektronenpaar auf die gegenüberliegende Ebene der

H-Atome gerichtet ist und es zeigt eine Tendenz zur Ausbildung von Tetraederwinkeln zwischen dem zentralen Stickstoffatom und den gebundenen H-Atomen, sodass die pyramidiale Struktur resultiert (vgl. Abbildung 6) [30].

Im flüssigen bzw. gasförmigen Zustand schwingt das N-Atom durch die Ebene der drei H-Atome mit einer Frequenz von $\nu = 2,4 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ hin und zurück, da die relativ kleine Energiebarriere für den Übergang durchtunnelt wird. Im festen Zustand wird das N-Atom dagegen durch eine H-Bindung zu Nachbarmolekülen fixiert [10].

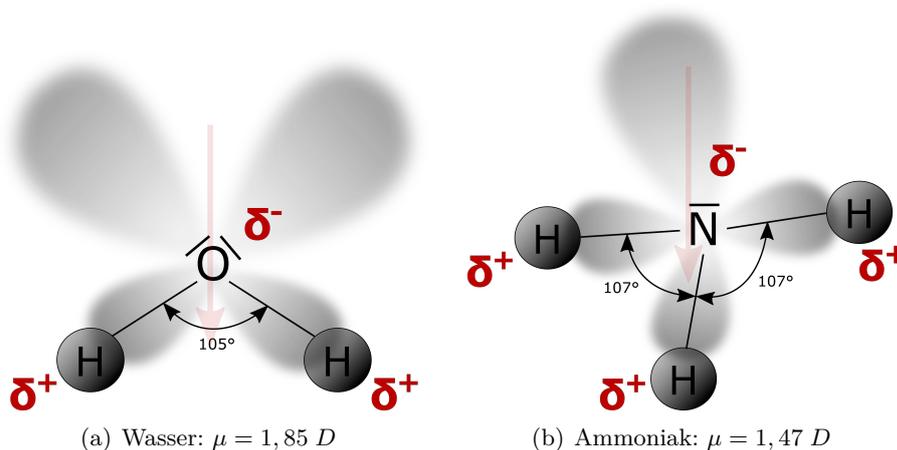


Abbildung 6: Geometrie und Dipoleigenschaften (rot) der verwendeten Adsorbate

Wie Wasser ist NH_3 als dipolares Molekül mit freien Elektronenpaaren sehr reaktiv: Es geht starke H-Bindungen mit anderen NH_3 -Molekülen (Assoziation) und anderen polaren Gruppen ein (vgl. Wasser 2.2.3) [10]. Als Ampholyt kann es kovalente Einfachbindungen eingehen, wobei der Bindungspartner dafür kein Bindungselektron beitragen muss (koordinative Bindung) und reagiert als Lewis-Base mit einem pK_a -Wert von 4,8 (vgl. [30] und [35]). Im Zusammenspiel mit der (Silizium-)Oberfläche kann es sowohl einen Lewis-Base bzw. -Säure Charakter aufweisen und somit als Elektronendonator bzw. -akzeptor dienen [48]. In Wasser gelöst wird NH_3 protoniert und es entsteht NH_4^+ , das sich zudem über ionische Bindung an geladenen Oberflächengruppen anlagern kann.

2.2.3. Wasser H_2O

Das Wassermolekül bilden zwei Wasserstoffatome (H) die unter Einschluss des Winkels $\Theta = 105^\circ$ an einem Sauerstoffatom (O) binden, wie in Abbildung 6 zu sehen ist. Diese Krümmung folgt aus der räumlichen Anordnung der zwei (größeren) nichtbindenden Orbitale des O-Atoms und es resultiert eine annähernd tetraederförmige Struktur.

Das O- und H-Atom besitzen eine unterschiedliche Elektronegativität, wodurch die kovalente O-H-Bindungen stark polar wird. So entsteht ein Dipolmoment μ in Richtung O das entscheidend für das Adsorptionsverhalten ist. Wasser kann als Ampholyt sowohl als Lewis-Säure als auch als Lewis-Base fungieren. Mit der reinen Si-Oberfläche reagiert es als Base, da es die Bindungselektronen zur Verfügung stellt, gegenüber NH_3 verhält es sich als Säure und lagert Elektronen an.

Über den starken polaren Charakter des Moleküls bildet H_2O sehr starke Wasserstoffbrücken (H-Brücken) zu anderen polaren Molekülen bzw. Atomgruppen aus. Diese Bindungsform gehört zu der Physisorption, da die Wechselwirkung auf der elektrostatische Anziehung von entgegengesetzten Partiaalladungen beruht. Dabei kann die Wechselwirkung auch mit unpo-

laren Molekülen über die Induktion eines Dipolmoments stattfinden [30]. H_2O kann je nach Aggregatzustand an bis zu vier Wasserstoff-Brücken ausbilden, wobei sowohl die H-Atome als auch die freien Elektronenpaare involviert sind: Flüssig können bis zu drei Bindungen mit anderen polaren Gruppen eingegangen werden, fest (als Eis) maximal vier. Hier ist das O-Atom tetraedrisch von vier H-Atomen umgeben, bildet somit zwei Atombindungen und zwei Wasserstoff-Brücken aus [10].

3. Experiment

In diesem Kapitel wird der verwendete Versuchsaufbau und die nötigen Präparations- und Messprozeduren erläutert. Es soll sowohl ein Überblick über wichtige Komponenten der UHV-Kammer (Kapitel 3.1) und des EEL-Spektrometers (Kapitel 3.2) geben, als auch auf die durchgeführten Präparationsverfahren (Kapitel 3.3) eingehen. Abschließend wird der Messzyklus (Kapitel 3.4) kurz beschrieben.

3.1. Ultrahochvakuumkammer

Für nahezu alle analytischen Methoden in der Oberflächenphysik ist es elementar wichtig, dass die Probe während der Untersuchung in einem gewollten Zustand bleibt, um unverfälschte und reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen. Durch die Adsorption von Gasatomen und Molekülen an der Oberfläche ist diese Bedingungen unter Atmosphärendruck nicht erfüllt, denn schon bei einem Druck von 10^{-6} mbar dauert es ca. eine Sekunde bis jedes Oberflächenatom im Schnitt von einem Restgasatom getroffen wird [22]. Da sich diese Zeit reziprok zu dem vorherrschenden Druck verhält ergibt sich bei 10^{-10} mbar eine Messzeit im stundenbereich mit reiner Oberfläche [15]. Auch die EEL-Spektroskopie benötigt UHV, da die verwendeten langsamen Elektronen erst ab einem Druck $<10^{-6}$ mbar die freie Weglänge besitzen um, eine störungsfreie Messung ohne Streuung an Restgasatomen zu garantieren [15]. Aus diesem Grund erfolgen Messung und Probenpräparation in einer UHV-Kammer aus Edelstahl, in der der benötigte Druck $<10^{-10}$ mbar stabil aufrecht erhalten werden kann. Durch die Wahl des Kammermaterials können Undichtigkeit und Ausgasung als unkontrollierbare Quellen für Restgas eingeschränkt werden, da diese niedrige Dampfdrücke und Diffusionskoeffizienten aufweisen. Auch Adsorbate an den Kammerwänden beeinflussen den bestmöglichen Druck. Durch das Ausheizen der evakuierten Kammer erhöht sich die stark temperaturabhängige Desorptionsrate [22].

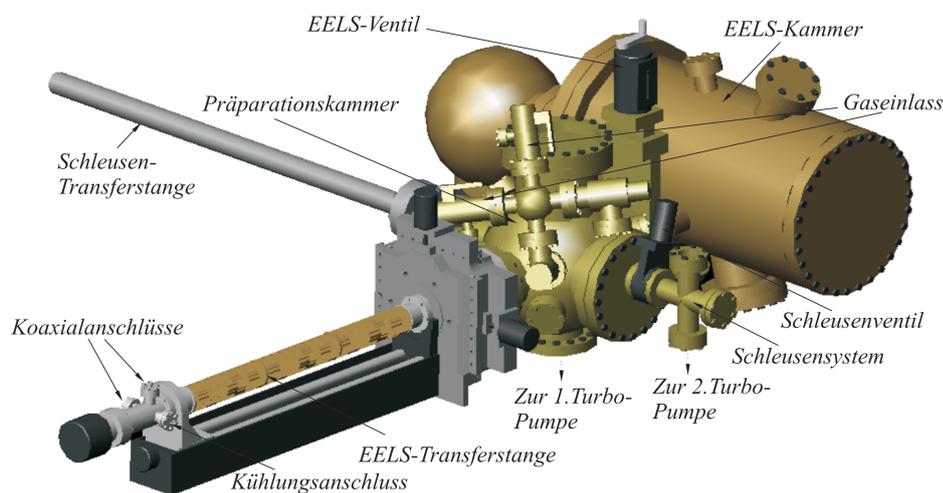


Abbildung 7: Aufbau der Ultrahochvakuumkammer [36].

Die hier verwendete UHV-Kammer ist in drei räumlich getrennte Einheiten unterteilt, die jeweils durch Ventile voneinander hermetisch abgeschottet werden können (siehe Abbildung 7): Die Hauptkammer, in der die meisten Präparationsschritte durchgeführt werden ist zentral angeordnet. Die Messkammer mit dem EEL-Spektrometer und die Schleuse als Verbindung nach Außen grenzen wie in Abbildung 7 gezeigt an. Zwei Transferstangen (Manipulatoren),

die senkrecht zueinander angeordnet sind, ermöglichen es eine Probe aus der Schleuse über die Hauptkammer in die EELS-Kammer (und umgekehrt) zu transferieren, wobei sie in der Hauptkammer in den jeweils anderen Manipulator übergeben wird. Beide Manipulatoren sind so ausgelegt, dass die Probe frei in alle drei Raumrichtungen bewegt und um die Drehachse gekippt werden kann.

Verschiedene Pumpensysteme stellen den benötigten Druck in den jeweiligen Bereichen einzeln sicher, wodurch es möglich ist verschiedene Arbeitsschritte räumlich separat und somit gleichzeitig durchzuführen: In der Hauptkammer wird durch eine Kombination von Drehschieber und nachgeschalteter Turbomolekularpumpe ein Arbeitsdruck von $[1 - 6] \times 10^{-10}$ mbar erreicht, der für die Präparation der Probe benötigt wird (siehe Kapitel 3.3). Durch ein weiteres Pumpensystem dieser Art wird die Schleuse auf einen Druck von 5×10^{-8} mbar gebracht. Die Messkammer wird durch eine Ionengetter-Pumpe auf 1×10^{-11} mbar gepumpt, wobei durch das Hinzuschalten einer Titansublimationspumpe kurzfristig eine erhöhte Pumpeffizienz erreicht werden kann. Die drei getrennten Kammersegmente werden über Fullrange- bzw. Heißkathodenmanometer überwacht, wobei im weiteren Verlauf der Arbeit immer der abgelesene (unkorrigierte) Druck angegeben wird. Für eine detaillierte Funktionsbeschreibung der Pumpensysteme sei hier auf [15] verwiesen.

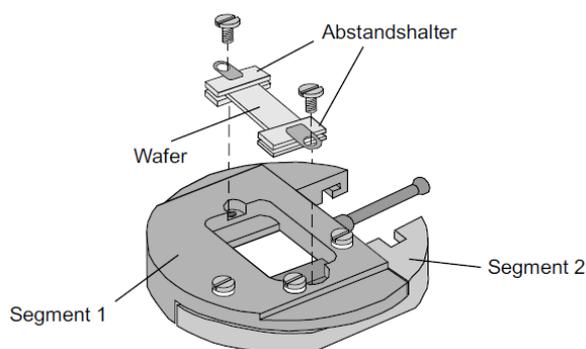


Abbildung 8: Schematische Darstellung ähnlich des verwendeten Probenhalters [19]

Die Silizium-Proben werden in einen speziell konstruierten Probenhalter eingebaut, der (eingesetzt im EELS-Manipulatorkopf) über drei nach Außen geführte Kontakte verfügt (Rechts, Links, Mitte), die jeweils zu den elektrisch voneinander isolierten Halterelementen gehören. Wie in Kapitel 3.3 weiter erläutert kann die Probe somit geheizt werden und es besteht die Möglichkeit der Temperaturmessung über eine verbaute Thermodiode.

Einen weiteren wichtigen Teil stellen die Dosierungseinheiten für das gezielte Aufbringen von Adsorbaten wie hier H_2O und NH_3 dar. Sie bestehen aus einem außenliegenden Reservoir, einem regelbaren Leckventil zur Kammer und einer evakuierbaren Zuleitung, sodass ausschließlich der gewünschte Stoff dosiert werden kann (siehe Kapitel 3.3.2). Der Abstand der Ventile zur Probe während der Dosierung beträgt jeweils 10 cm wobei die nächste Druckmessröhre 5 cm entfernt ist.

Ein angebrachtes Quadrupol-Massenspektrometer ermöglicht es die Reinheit des eingelassenen Gases bzw. die Restgaszusammensetzung zu prüfen.

3.2. EEL-Spektrometer

Es soll nun kurz die Funktionsweise des EEL-Spektrometers verdeutlicht werden. Die Abbildung 9 soll dabei helfen die folgende Beschreibung der einzelnen Komponenten nachzuvollziehen:

Das Spektrometer ist in zwei Grundeinheiten unterteilt: Die erste Einheit stellt die monoenergetischen Elektronen zur Verfügung und ist der Probe vorgeschaltet. Die benötigten Elektronen stammen aus der Glühemission eines Wolfram-Filaments und werden über ein Anodensystem abgesaugt. Dieses Anodensystem A_1 - A_3 fokussiert den Elektronenstrahl über ein statisches elektrisches Feld auf den Eingangsspalt des Vormonochromators. Zusammen

mit dem nachgeschalteten Hauptmonochromator legt dieser die Passierenergie fest und sorgt somit für einen monoenergetischen Strahl: Dies ist notwendig, um für die Schwingungsspektroskopie eine Energieauflösung von $\Delta E < 10$ meV zu erreichen, da Anregungsenergien für Molekylvibrationen im Bereich von 10 meV bis 100 meV bei einer Linienbreite von ca. 1 meV liegen [15], [22]. Nur Elektronen, die die eingestellte Energie besitzen, werden auf den Ausgangsspalt des Monochromators fokussiert und treffen auf die Streulinse S_1 und S_2 , die den Strahl horizontal bzw. vertikal ablenken können. Die Energie des Elektronenstrahls von 5 eV wird auch durch die Potentialdifferenz zwischen dem Austrittsspalt des Monochromators und der Probe festgelegt.

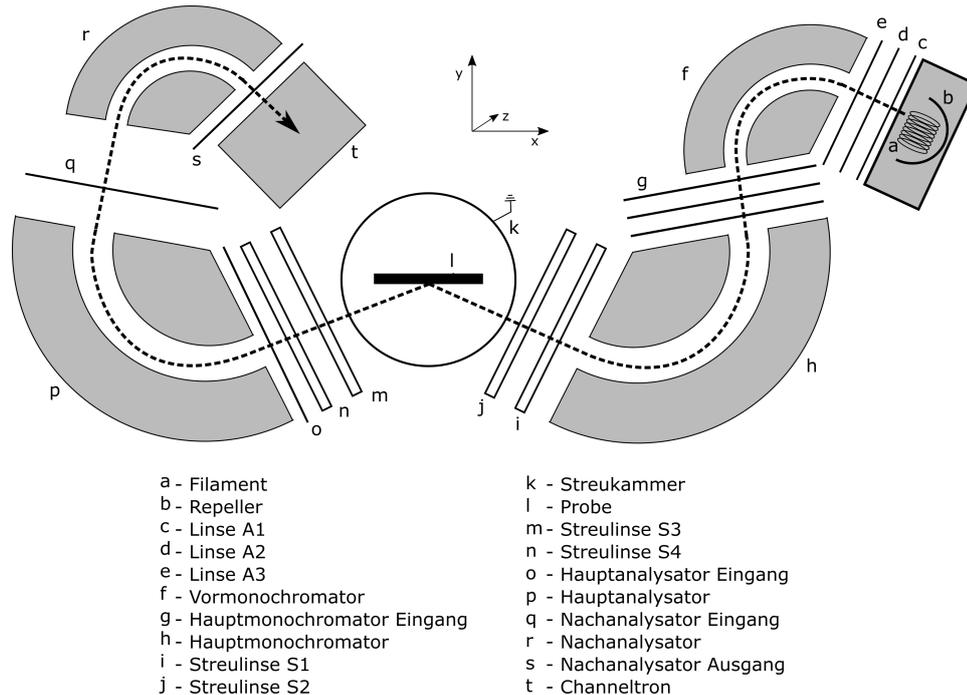


Abbildung 9: Aufbau des verwendeten EEL-Spektrometers in spekulativer Messgeometrie ($\Theta_i = \Theta_f = 60^\circ$)

Die Probe befindet sich in einer geerdeten Streukammer und liegt auf einem Potential von 5 V, sodass auftreffende Elektronen eine feldfreie Umgebung auf der Oberfläche sehen. Gestreute Elektronen verlassen diese Region wieder und werden über die Streulinse S_3 und S_4 auf den Eingangsspalt der Analysatoreinheit gelenkt. Die Hauptkomponente des Spektrometers stellt das Analysatorsystem dar, das aus einem Haupt- und einem Sekundäranalysator besteht. Diese Toroid-Kondensatoren besitzen wie die bereits beschriebenen Monochromatoren eine einstellbare Passierenergie für eintreffende Elektronen. Die Besonderheit ist jedoch, dass durch ein variables Potential am Eingangsschlitz des Analysators eintreffende Elektronen zusätzlich beschleunigt oder abbremsen, sodass dadurch die schrittweise Veränderung dieses Potentials eine Energiedispersion aufgenommen werden kann. Die Erfassung der so selektierten Elektronen erfolgt über ein Channeltron, das durch die lawinenartige Sekundärelektronenerzeugung eines eintreffenden Elektrons das Signal zusätzlich verstärkt. Alle Komponenten die sich im Elektronenstrahl nach der Probe befinden, sind über einen Seilzug beweglich angebracht, sodass neben der spekulativen Geometrie auch eine winkelaufgelöste Energieverteilung gemessen werden kann (vgl. 2.1.2). Zudem kann der direkte Strahl (ohne Streuung an einer Probe) gemessen werden, was das Aufsetzen der Parameter erleichtert (siehe Kapitel 3.4).

Das verwendete Spektrometer erreicht seine theoretische Auflösung wenn folgende Relation zwischen dem unverstärktem Elektronenstrom und der Halbwertsbreite des Elektronenstrahls ΔE gilt:

$$\text{Auflösung } [meV]^3 = \text{Strom } [pA]$$

Es konnten sowohl ein Strom von 110 pA bei $\Delta E = 5,3$ meV, als auch 28 pA bei $\Delta E = 3,3$ meV erzielt werden. In der letzteren Einstellung wurde zugunsten von ΔE auf die Maximierung des Stroms verzichtet, da die erwarteten Frequenzverschiebungen eine möglichst gute Auflösung erforderten. Das zugehörige Spektrum nach der Optimierung im direkten Strahl (siehe Kapitel 3.4) ist in Abbildung 23 (siehe Anhang) dargestellt.

3.3. Probenpräparation

Als Proben werden undotierte, $[7 \times 12]$ mm große Si(100)-Plättchen gewählt, die aus einem konventionellen Wafer mit einem Diamantschneider herausgetrennt werden. Der spezifische Widerstand ρ der Probe ist größer als 1000 Ωcm .

3.3.1. Reinigung

Wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben besitzt die Silizium-Oberfläche eine große chemische Reaktivität, weshalb es ohne Vorbehandlung der Probe nicht möglich ist eine komplett reine Oberfläche über längere (Mess-)Zeit aufrecht zu erhalten. Für diese Versuchsreihe werden thermische Reinigungsverfahren verwendet, bei denen die Probe durch Erhitzen von störenden Adsorbaten und Oberflächenschichten befreit wird: Zuerst wird die Probe mit 99,99% Iso-Propanol gereinigt und in den Probenhalter eingesetzt, wobei die in Abbildung 8 zu sehenden Silizium-Spacer den direkten Kontakt mit den Metallteilen verhindern. So kann bei den folgenden Temperschritten keine Verunreinigungen von dem Probenhalter auf die eigentliche Silizium-Probe diffundieren. Eingeschleust in die Präparationskammer wird die Probe zuerst 12 h bei 600 °C ($I_{Heiz} = 0,90$ A), danach ca. 1 h bei 800 °C ($I_{Heiz} = 2,91$ A) und einem Druck von $p_k = 5,1 \times 10^{-10}$ mbar bzw. $p_k = 2,4 \times 10^{-10}$ mbar durch den Joule'schen-Effekt direkt geheizt. Durch das Heizen desorbieren vor allem H_2O , H, N wobei zusätzlich im Volumen gelöste Stoffe wie C oder S an die Oberfläche diffundieren. Verunreinigungen wie z.B. Oxidschichten machen die Oberfläche inert gegenüber weiterer Adsorption [15]. Das wiederholte „flashen“, bei dem die Probe jeweils für wenige Sekunden 1250 °C heiß wird ($I_{Heiz} = 16,4$ A), reinigt die Oberfläche auch von diesen Kontaminationen [22]. Nach dem Druckanstieg durch die Desorption wird zwischen den Zyklen gewartet bis sich der Ausgangsdruck p_s wieder eingestellt hat. Ist der Druckanstieg vernachlässigbar kann mit der Probe weitergearbeitet bzw. gemessen werden. Vor jeder neuen Messung muss das flashen wiederholt werden, da sich Restgas wie C, H_2O , O und N anlagert. Wichtig ist, dass bei dem letzten Zyklus der Strom I_{Heiz} nicht sofort abgestellt, sondern schnell auf $I_{Heiz} = 4,6$ A (900 °C) und von dort aus langsam heruntergeregelt wird. Somit haben die Oberflächenatome genug Zeit in der richtigen Rekonstruktion zu relaxieren und Oberflächendefekte werden durch dieses „Ausheilen“ (engl.: *annealing*) minimiert. Das Überspringen des Temperaturbereiches zwischen 1250 °C und 900 °C soll dabei die Inselbildung von Siliziumcarbid SiC verhindern.

Die Temperatur wurde von außen mit einem Pyrometer überwacht und die in Abbildung 26 (siehe Anhang) gezeigte Heizkurve aufgenommen. Sie bietet für diesen Versuchsaufbau mit festgelegter Probengröße, Probenmaterial, Pyrometerposition, etc. ein Anhaltspunkt für den einzustellenden Heizstrom I_{Heiz} bei gewünschter Temperatur, um die Temperschritte auch ohne Temperaturkontrolle durchführen zu können.

Auch die Adsorbate müssen gereinigt werden, da sie beim Einfüllen in das jeweilige Reservoir kontaminiert werden können. H_2O wird in der Phiole direkt gepumpt, wobei die gelösten

Gase entfernt werden. Durch den hohen Dampfdruck von $p_{Dampf} = 23.37$ mbar unter Normalbedingungen wird so allerdings auch ein Teil der Flüssigkeit mit abgepumpt. Plant man diesen Verlust mit ein ist dieses Verfahren am praktikabelsten und das H_2O dann rein, wenn ca. 0,5 cm abgepumpt wurde. Das 99,999 % NH_3 (Reinstgas) bedarf selber keiner weiteren Reinigung; das Dosierungssystem musste jedoch wiederholt mit NH_3 gespült werden.

Mit einem Massenspektrum wurde geprüft ob die Reinigung erfolgreich und die Leitungen von Restgas befreit war. Abbildung 27 (siehe Anhang) zeigt Massen(differenz)spektren der beiden Stoffe während der Dosierung: Über den Vergleich mit bekannten Daten zur Fragmentation der einzelnen Moleküle konnte eine konstante Reinheit sichergestellt werden. Es ist dabei zu beachten, dass die Spektren auf die Ionisationswahrscheinlichkeit von H_2O normiert sind und die Empfindlichkeit des Spektrometers für NH_3 bei 1,3 liegt [1]. Die gemessenen Intensitäten sind somit höher als der reale Anteil an NH_3 in der Kammer.

3.3.2. Dosierung

Flüssiges reines H_2O ist in einer Phirole, gasförmiges wasserfreies NH_3 in einem Reservoir an getrennte Einlasssysteme angeschlossen. Dies ermöglicht eine separate Vorbehandlung und Dosierung und verhindert, dass es zu ungewollten Kontaminationen kommt. Das Einlasssystem für das destillierte Wasser ist bereits in der Arbeit von Lange [29] hinreichend beschrieben. Über Ventile kann die Flüssigkeit sowohl zur Reinigung gepumpt, als auch die Leitungen zum Leckventil evakuiert werden.

NH_3 erfordert aus Sicherheitsaspekten, dass die Druckgasflasche nicht permanent an der Kammer angeschlossen ist und die Zuleitung so kurz wie möglich gehalten wird um die Leckwahrscheinlichkeit zu minimieren: Über *Ventil II* kann bei geschlossenem *Ventil I* ein evakuiertes *Reservoir* mit einer bestimmten Menge NH_3 aus der angeschlossenen *Druckgasflasche* gefüllt werden. Der *Druckminderer* hilft den gewünschten Druck zu kontrollieren. Werden die *Ventile III* und *II* geschlossen kann sowohl die Flasche sicher abgenommen, als auch die Leitung über *Ventil I* evakuiert werden. Aus dem Reservoir kann dann das Gas über das *Leckventil NH_3* in der Präparationskammer dosiert werden. Die Füllmenge wurde so gewählt, dass selbst bei Austritt des gesamten Gases in den Raum die zulässige Höchstmenge von 20 ppm Volumenanteil im Labor nicht überschritten wird. Der Fülldruck von 5,5 bar wurde bei einem Maximalvolumen des Gasreservoirs von 400 ml so gewählt, dass es nur 15 ppm (bezogen auf das Raumvolumen des Labors) enthält. Ein angebrachter NH_3 -Detektor bietet zusätzlich Sicherheit bei dem Umgang mit dem Gas an der Kammer.

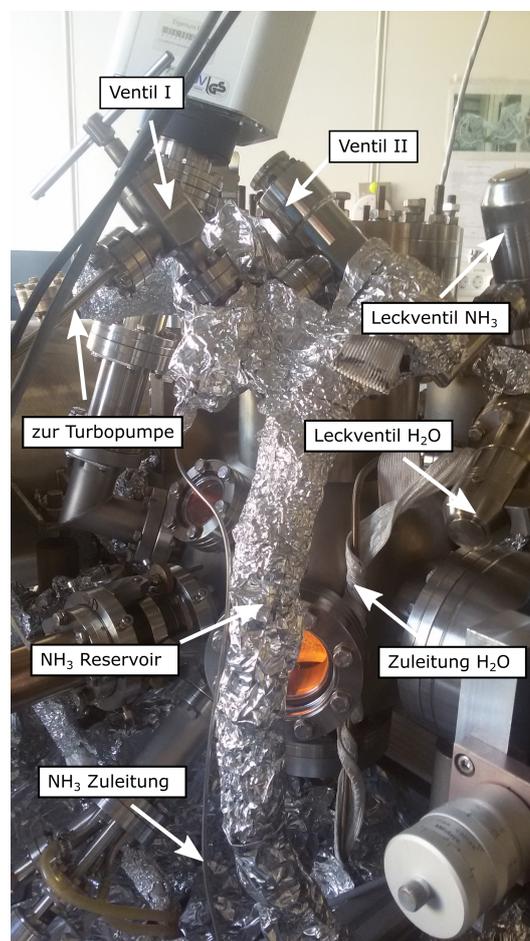


Abbildung 10: Abbildung des neu konstruierten Einlasssystems für NH_3

Für die Dosierung wurde das Gas bei geschlossenem Ventil zur EELS-Kammer bis zu einem gewählten Zieldruck über Leckventile in die Präparationskammer gelassen. Die benötigte Zeit ergibt aus der kinetischen Gastheorie [15] woraus das allgemein genutzte Maß für die Dosierung von Gasen von einem Langmuir resultiert:

$$1 \text{ L} \hat{=} 1,33 \times 10^{-6} \text{ mbar} \cdot \text{s} = 1 \text{ Torr} \cdot \mu\text{s}$$

Um die Auswirkungen der Druckschwankung zu Beginn der Dosierung gering zu halten sollte eine längere Zeit bei geringerem Dosierungsdruck gewählt werden.

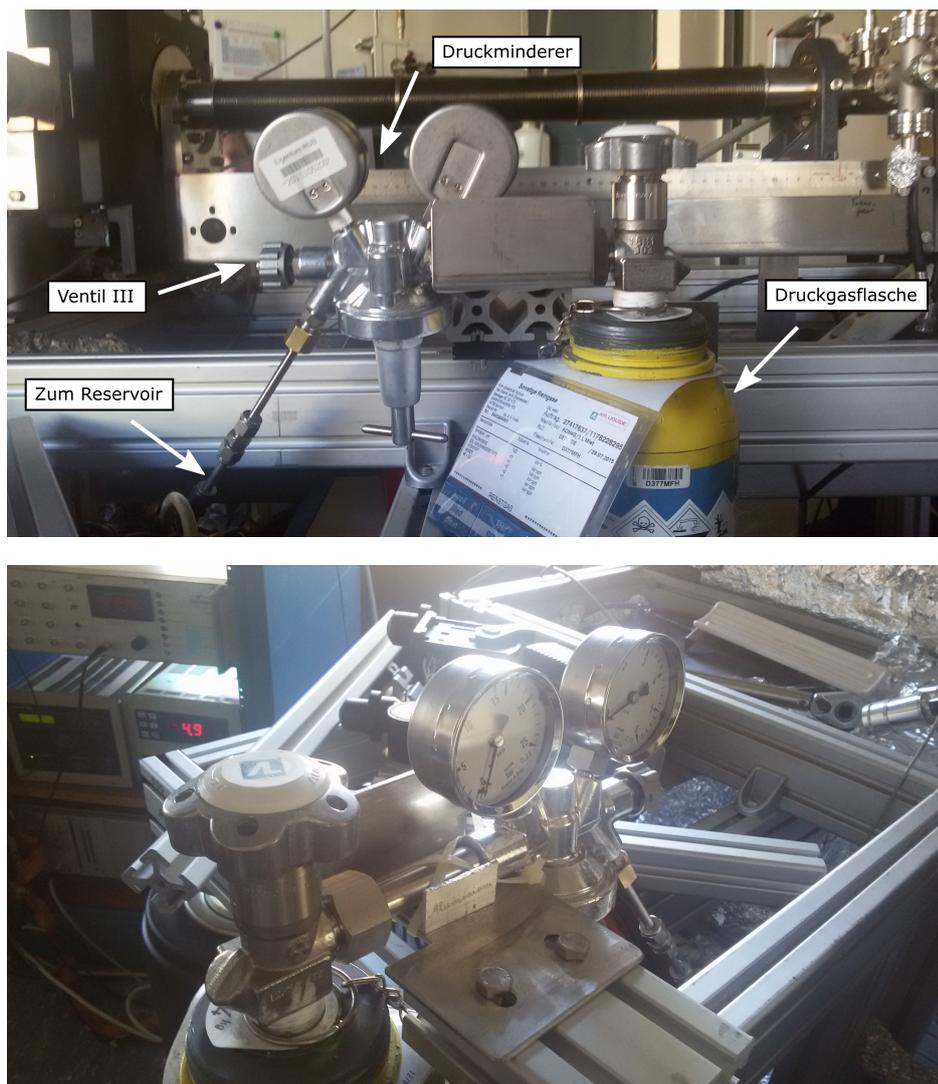


Abbildung 11: Abbildung des Anschlusssystems für die NH_3 -Druckgasflasche

3.3.3. Probenkühlung

Eine stabile Temperatur der Probe von ca. 125 K (siehe Kapitel 1) wird durch die bereits am Aufbau installierte Kühlvorrichtung erreicht, die von Pock detailliert beschrieben wurde [36]. Eine Drehschieberpumpe pumpt dabei flüssigen Stickstoff ($T=77$ K) aus einem Reservoir durch ein Edelstahlrohrsystem, das durch eine Durchführung am EELS-Manipulator den Kopf und somit indirekt den Probenhalter mit der Probe kühlt. Um die von v.Pock bereits ermittelte Endtemperatur der Kühlung zu überprüfen wurde der Temperaturverlauf der Probe mithilfe einer Thermodiode aufgenommen. Diese wurde zwischen zwei $[7 \times 12]$ mm große Siliziumproben in einen Probenhalter eingebaut und so kontaktiert, dass über die nach außen geführten Kontakte die Steuerelektronik angeschlossen und die gemessene Temperatur abgelesen werden kann. Da das Steuergerät nicht auf die verwendete Diode geeicht ist, wurden Temperaturen mithilfe einer beigelegten Tabelle des Herstellers (Abb. 25 im Anhang) aus der angezeigten Spannung (in mV) umgerechnet.

Es zeigte sich, dass ein optimal schneller Temperaturverlauf erreicht ist, wenn der Manipulatorkopf erst 90 min vorgekühlt und dann die Probe eingesetzt und festgeschraubt wird. Nach 60 min beträgt die Endtemperatur ca. $[125 \pm 5]$ K. Aus praktischen Gründen musste allerdings auf die Variante zurückgegriffen werden bei der die Probe direkt fest in den Manipulator eingesetzt wird und von Raumtemperatur mit heruntergekühlt. So verlängert sich zwar die Abkühlzeit auf 90 min, wodurch die Wahrscheinlichkeit einer Multilagenadsorption aus dem verbliebenen H_2O steigt, dennoch kann ein reibungsloser Ablauf der Kühl-, Mess- und Dosierungsschritte garantiert werden.

Die im Anhang eingefügte Darstellung der gemessenen Temperaturverläufe 24 diente allein zur groben Abschätzung der Proben temperatur, da nicht immer eine zuvor erreichte Temperatur unter gleichen Bedingungen reproduziert werden konnte. Die Abweichung der Zieltemperatur lag dabei stetig in einem Bereich von ± 5 K.

3.4. HR-EELS-Messung

Die Steuerung und Datenaufnahme erfolgt über die Software EELS-COMMANDER an einem externen Computer. Um die Probe in der spekularen Messgeometrie zu platzieren, wird sie im EELS-Manipulatorkopf in die EELS-Kammer geführt. Mit dem Einschalten der Spannungsversorgung des Spektrometers kann der aktuell am Channeltron gemessene Strom für die elastische Streuung (0 meV Energieverlust) im Programm verfolgt und über die Stellschrauben für die drei Raumrichtungen einschließlich Einfallswinkel maximiert werden. Ist die Intensität mechanisch maximiert, können zusätzlich Spektrometerpotentiale optimiert werden. Für die Messung an sich bestimmen die zu wählenden Parameter für Integrationszeit pro Energieschritt t_{Gate} und Energieabstufung t_{Step} die gesamte Messzeit. Standardmäßig wurden in dieser Arbeit $t_{Gate} = 750$ und $t_{Step} = 0,12$ gewählt, was einer einstündigen Messung entspricht. Das detaillierte Verfahren zur optimalen Einstellung des Spektrometers soll hier nicht näher erläutert werden, ist aber in der Arbeit von v.Pock [36] nachzuschlagen.

Für die Messung in off-spekularer Geometrie wird die Stellschraubenposition des Seilzugsystems variiert, was einer Analysatorwinkeländerung $\Delta\Theta$ entspricht.

4. Ergebnisse und Diskussion

In dieser Arbeit soll Ammoniak adsorbiert auf einer wassergesättigten Silizium-Oberfläche untersucht werden. Um die EEL-Spektren dieser Adsorbat-Adsorbens Kombination eindeutig auswerten zu können, werden zusätzlich jeweils Spektren von Wasser und Ammoniak isoliert adsorbiert auf Silizium bzw. von der reinen Silizium-Oberfläche aufgenommen.

4.1. Datenaufbereitung

Für die Auswertung und Darstellung der gemessenen Daten wurden diese wie folgt mit der Computersoftware ORIGIN aufbereitet: Die aufgenommenen Intensitäten (Counts der Elektronen) sind aufgrund einer endlichen Nullrate des Channeltrons und der diffusen Streuung der Elektronen an der Oberfläche (thermischer Effekt) mit einem rauschenden Untergrund von 20 ± 5 Counts behaftet, sodass Verluste kleiner Intensität schwer zu analysieren sind. Durch einen Median-Filter wurde das Spektrum durch die Mittelung benachbarter y-Werte von starkem Rauschen befreit. Die anschließende Anwendung eines *Savitzky-Golay-Filters* (ein Standardverfahren in der Schwingungsspektroskopie) konnte die Spektren unter Einbeziehung von 20-40 Punkten mit einem Polynom zweiten Grades weiter glätten, wobei sich die angegebenen Parameter hier als geeignet erwiesen.

Eine zusätzliche Normierung der Intensitäten auf den Maximalwert des jeweiligen spekularen Peaks ermöglicht es uns auch Spektren aus unterschiedlichen Messungen zusammen darzustellen, um Bandenentwicklungen zu verdeutlichen (vgl. H₂O-Dosierung in Kapitel 4.3). Als Standard ist die aufbereitete Intensität gegen den Elektronenenergieverlust in *meV* (bzw in *cm⁻¹*) aufgetragen, sodass sich ein Energieverlustspektrum ergibt. Da der spekulare Peak um mehrere Größenordnungen größer ist als die der detektierten Energieverluste [15], werden zu Gunsten der Übersichtlichkeit mehrere Vergrößerungsstufen der Intensitätsskala dargestellt, wobei der jeweilige Faktor angegeben ist. Zudem sind Spektren bei der Darstellung in einem Diagramm um einen Offset vertikal gegeneinander verschoben und mit dem elastischen Peak horizontal auf 0 meV korrigiert.

Für die Zuordnung zu einzelnen Schwingungsmoden wurden alle eindeutig erkennbaren Peaks auf der Energieskala markiert und mit Literaturwerten verglichen.

4.2. Reine Si-Oberfläche

Nach der in Kapitel 3.3 beschriebenen Präparation wurde ein EEL-Spektrum der reinen, undosierten Si-Probe aufgenommen, das in Abbildung 12 dargestellt ist: Wie durch die gestrichelten Linien verdeutlicht, wurden deutlich erkennbare Energieverluste bei 99 meV, 188 meV und 259 meV zusammen mit einem Verlust bei 455 meV gemessen, der sich nur schwach vom Untergrund abhebt.

Über die Halbwertsbreite (FWHM) der Verlustpeaks und der Identifizierung von Adsorbaten können wir Probenqualität und Reinheitsgrad der Oberfläche beurteilen: Die vier auftretenden Verlustsignale entstehen durch H₂O- und NH₃-Restgaskontamination und werden in den jeweiligen Kapiteln 4.3 bzw. 4.4 genauer betrachtet. Zur Übersichtlichkeit sind die Schwingungen in Abbildung 12 vorab schon zugeordnet:

Der Peak bei 455 meV entspricht der Hydroxy-Streckschwingung $\nu(\text{O-H})$, 188 meV der asymmetrischen Biegeschwingung des Aminorestes $\delta_d(\text{NH}_2)$ und die dominante Bande bei 99 meV einer Überlagerung der Si-N- bzw. Si-OH-Streckschwingung $\nu(\text{Si-N}) / \nu(\text{Si-OH})$. Zusammen mit der Monohydrid-Streckschwingung $\nu(\text{Si-H})$ bei 259 meV bilden sie ein Ensemble von Schwingungen, die Dissoziationsprodukten von H₂O und NH₃ zugeordnet werden können, wie später erläutert wird. Literaturverweise sind in den Tabellen 1 und 2 aufgelistet.

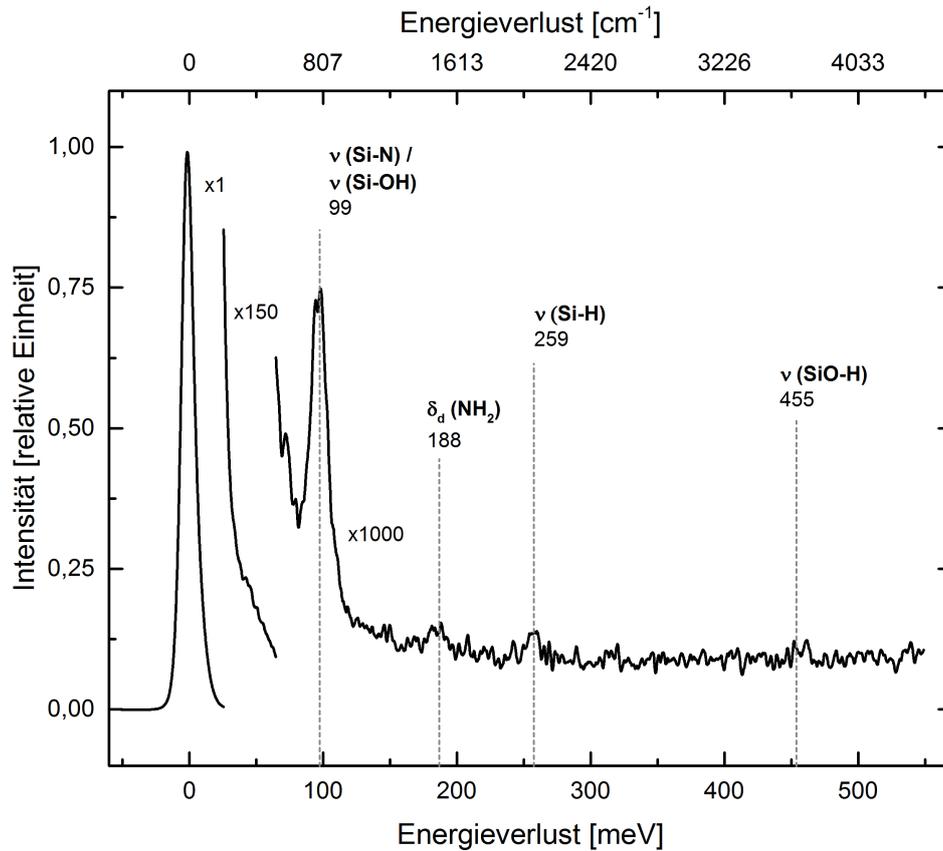


Abbildung 12: HR-EEL-Spektrum der gereinigten Si(001)-Oberfläche ($\rho > 1000 \Omega\text{cm}$) unter spekularer Messgeometrie

Es ist bekannt, dass sich charakteristische Schwingungsfrequenzen (bzw. hier korrelierte Energieverluste) einzelner Molekülgruppen so lange nicht verändern, wie ihre Bindungskonstante keine Modifikation erfährt. Sie können genutzt werden, um diese spezifischen Schwingungseinheiten in einem Spektrum zu identifizieren, selbst wenn diese sich in einer komplexeren Struktur (Molekül/Adsorbatzustand) befindet [15]. Gerade für die hier untersuchten Gruppen O–H sowie N–H mit einem großen Masseverhältnis (H schwingt gegen m_∞) kann und soll eine Frequenzverschiebung als Hinweis für die Änderung der Bindungsverhältnisse bzw. der räumlichen Anordnung dienen.

Die Oberfläche ist nahezu kontaminationsfrei, da die Intensitäten um drei Größenordnungen kleiner sind als die spekulare Reflexion. Die simple Verbreiterung der Energieverteilung des elastischen Peaks auf $\Delta E = 10,68 \text{ meV}$ im Vergleich zu der des „direkten“ Strahls ($\Delta E = 3,3 \text{ meV}$), wird durch die inelastische Streuung der Elektronen an Oberflächenplasmonen (freie Ladungsträger) verursacht und ist deshalb für Silizium als Halbleiter im akzeptablen Bereich [24]. Die geringe Aufweitung der Verlustpeaks (z.B. bei $\nu(\text{Si-OH})$) deutet dagegen auf eine nicht komplett einheitliche Oberfläche hin, da durch auftretende Defekte, Verunreinigungen oder Kanten die Adsorptionsplätze nicht äquivalent sind. Das unterschiedliche elektronische Umfeld führt zu einer geringen Verschiebung in der Schwingungsfrequenz und zeigt sich hier als Verbreiterung im Verlustspektrum. Durch sorgfältige Präparation war diese Oberflächenqualität reproduzierbar.

4.3. H₂O adsorbiert auf Si

Die erste Stufe der Untersuchung ist die Adsorption von H₂O auf Si(001) bei 300 K und nach der Abkühlung auf 125 K um die Eigenschaften bzw. die Qualität der weiter genutzten Si(001)/(H,OH)-Oberfläche beurteilen zu können. Dazu sollte der gereinigten Si-Oberfläche 1,5 L H₂O angeboten werden. Nach Schäfer [38] beträgt die Sättigungsdosis für H₂O 1 L auf Si(001):(2×1); laut Carniato et al. [8] ist eine Dosis von 1,5 L H₂O genug, um die Oberfläche soweit mit Si–OH zu bedecken, dass der charakteristische Zustand aus Abbildung 4 durch die Absättigung der *dangling bonds* eliminiert ist. Durch den endlichen Zeitraum der Dosierung (Gaseinlass und Abpumpen) rechnen wir mit einem tatsächlich dosierten Wert von 1,5 L-2,5 L.

HR-EEL-Spektren wurden zuerst bei einer Temperatur von 300 K (Spektrum **(b)**), dann bei 125 K (Spektrum **(c)**) in spekulärer Messgeometrie aufgenommen, die zusammen mit einem Referenzspektrum der gereinigten Si-Oberfläche (Spektrum **(a)**) in Abbildung 13 gezeigt sind.

Alle Spektren besitzen fünf gemeinsame Peaks bei 77 meV [$\delta(\text{Si-H})$], 102 meV [$\nu(\text{Si-OH})$ bzw. [$\delta(\text{Si-OH})$]], 202 meV [$\nu^*(\text{Si-OH})$], 259 meV [$\nu(\text{Si-H})$] und 455 meV [$\nu(\text{SiO-H})$], wobei sich nach der H₂O-Dosierung die Intensität der Verluste signifikant erhöht hat. Die Banden werden eindeutig Schwingungsgruppen zugeordnet (siehe Tabelle 1), die unter anderem bei der dissoziativen Adsorption von H₂O beobachtet wurden [5]; [40]:

Schwingung	Energieverlust [meV]		Literaturwert [meV]	
	T = 300 K	T = 130 K	T = 300 K	T ≤ 150 K
$\delta(\text{Si-H})$	77	77	78 [40]; 76 [5]	-
$\nu(\text{Si-OH})$	102	102	101 [5]	-
$\delta(\text{Si-OH})$	102	102	100 [40]	-
$\nu^*(\text{Si-OH})$	202	202	203 [31]	-
$\nu(\text{Si-H})$	259	259	261-283 [40]; 259 [5]	-
$\nu(\text{SiO-H})$	455	455	453 [40]; 454 [5]	-

Tabelle 1: Zuordnung der Energieverluste zu den Schwingungsmoden der H₂O-dosierten Si-Oberfläche - * $\hat{=}$ Oberschwingung

Die relativ große Intensität von $\nu(\text{Si-OH})$ und die Anwesenheit von $\nu(\text{Si-H})$ als charakteristische Verluste spiegeln die dissoziative H₂O-Adsorption auf der Oberfläche wieder, wie sie in Kapitel 2.2.1 beschrieben ist. $\nu(\text{Si-OH})$ ist hier so intensiv, dass die erste Oberschwingung (zweite Harmonische) angeregt wird und so ein Verlustpeak bei 202 meV erscheint. Die Tatsache, dass dieser Verlust nicht bei der doppelten Energie liegt, sondern leicht rotverschoben ist, zeigt, dass es sich nicht um eine Zwei-Phononen-Anregung handelt. Durch das anharmonische Schwingungspotential von Molekülen liegen die Oberschwingungen nicht exakt bei ganzzahligen Vielfachen der Grundfrequenz [24]. Neben der Oberschwingung $\nu^*(\text{Si-OH})$ fällt die bereits erwähnte Amino-Biegeschwingung $\delta_d(\text{NH}_2)$ in den Verlustbereich um 200 meV. Eine zusätzliche NH₃ Kontamination während der H₂O-Dosierung ist aber sicher auszuschließen, da beide Stoffe in getrennten Dosierungssystemen angebracht sind und das eingelassene H₂O kaum verunreinigt war (vgl. Massenspektrum in Abbildung 27 im Anhang).

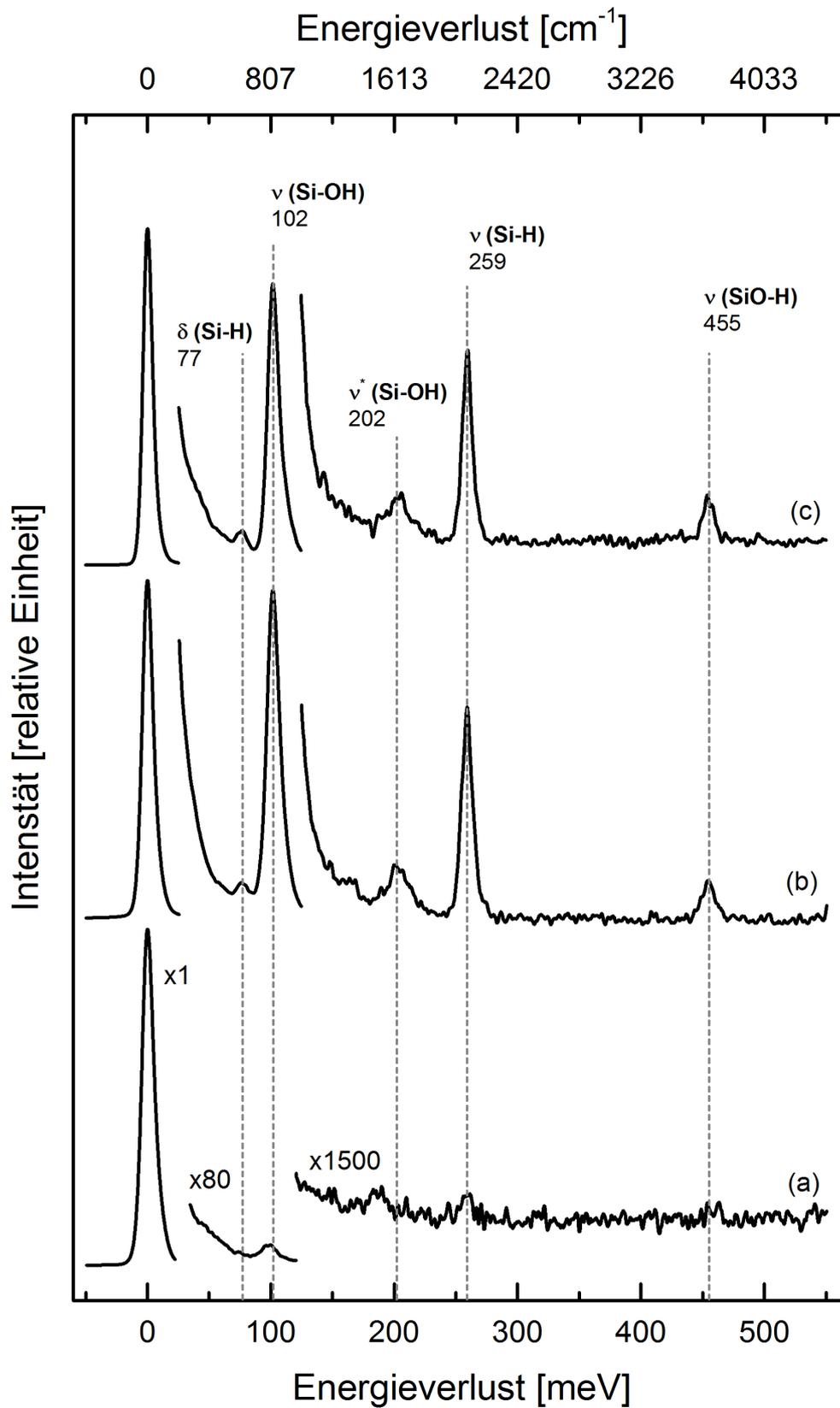


Abbildung 13: HR-EEL-Spektren zu der Adsorption von Wasser auf der Si(001):(2×1)-Oberfläche in spekularer Messgeometrie mit einer Dosis von 2,5 L: (b) bei 300 K, (c) bei 125 K, (a) Referenzspektrum der undosierten Si-Oberfläche (300 K) - * $\hat{=}$ Oberschwingung

Das Erscheinen der Monohydrid-Beugeschwingung $\delta(\text{Si-H})$ bei 76 meV bestätigt die erhöhte H-Adsorption durch H_2O -Dissoziation. Nach Schäfer et al. [40] liegt der Verlust für $\nu(\text{Si-H})$ abhängig von der Anzahl benachbarter gebundener Hydroxylgruppen und der damit einhergehenden Elektronegativität des Umfeldes zwischen 261 meV und 283 meV. Aus dem Vergleich der $\nu(\text{Si-H})$ -Bande zwischen gereinigter (261 meV) und wasserdosierter (262 meV) Oberfläche zeigt sich, dass sich dieses elektrische Umfeld und somit die Bindungskonstante nicht geändert haben, obwohl die Sättigungsbedeckung bei der Dosierung erreicht wurde. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Adsorption von H_2O in kleinen Gruppen (Inseln) beginnt und die Dissoziationsprodukte nicht vereinzelt auf der Oberfläche verteilt sind (vgl. [2]).

Vergleicht man die Lage aller Energieverluste in den drei Spektren, lässt sich keine energetische Verschiebung feststellen, was ein klares Indiz dafür ist, dass sich die Schwingungsfrequenz und somit auch das lokale elektrische Umfeld der einzelnen Schwingungsgruppen nicht geändert hat [24]. Die Adsorption von H_2O (hier bis 2,5 L) und das Abkühlen scheint die bereits gebundenen Gruppen nicht in ihrer Bindungsgeometrie zu stören. Allein $\nu(\text{Si-OH})$ verschiebt sich ausgehend von 99 meV im Referenzspektrum (c) auf 102 meV zur höheren Energie bzw. Schwingungsfrequenz, was einer stärkeren Bindung zwischen dem Si-Atom und der OH-Gruppe entspricht. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich eine $\text{Si}(001)/(\text{H},\text{OH})$ -Oberfläche bei 300 K ausgebildet hat, wobei die Silanole neben den Si-H-Gruppen auch bei 125 K die dominierenden Gruppen an der Oberfläche sind, was mit Carniato [8] übereinstimmt. Es gibt bei 300 K keinen Hinweis für adsorbiertes molekulares Wasser, was im Einklang mit der bereits erwähnten Untersuchung des Systems steht [25].

Das somit bei uns bestätigte dissoziative Adsorptionsverhalten von Wasser bildet die Grundlage für weitere Untersuchungen der Eisbildung bei tiefen Temperaturen. Charakteristische Merkmale in den EEL-Spektren sollen Aufschluss über die Eisbildung bei tiefen Temperaturen bringen. Schäfer et al. [39] zeigte, dass sich auf $\text{Si}(001):(2\times 1)$ bei 100 K erst Multilagen, bei größeren Dosen (> 2 L) einzelne Eislagen und ab 5 L Bulk-Eis bilden. Zudem konnte von ihm in einer weiteren HR-EELS-Studie von H_2O auf $\text{Si}(001):(2\times 1)$ bei tiefen Temperaturen herausgefunden werden, dass das Verschwinden der $\nu(\text{Si-H})$ -Bande bei 255 meV charakteristisch für Eisbildung ist; Ibach [23] in einer Untersuchung von H_2O auf $\text{Pt}(100)$, dass sich der Peak für $\delta(\text{Si-H})$ um ca. 20 meV zu höheren Energien verschiebt und ein Verlust bei 400 meV erscheint, der der Wasserstoffbrücken-Schwingung $\nu(\text{O-H} \cdot \text{O})$ in festem Eis entspricht.

4.4. NH₃ adsorbiert auf Si

Um die später folgenden Spektren der wieder erhitzten NH₃/Si(001)/(H,OH)-Oberfläche auf chemisorbierte Aminogruppen Si–NH₂ zu prüfen, die von der Arbeitsgruppe um Rochet [37] in geringer Bedeckung nachgewiesen wurden, soll zuerst die Adsorption von NH₃ auf der reinen Si-Oberfläche untersucht werden.

Nach der Präparation einer reinen Si-Oberfläche wurde insgesamt 2,5 L NH₃ aufgebracht und anschließend bei 300 K HR-EEL-Spektren aufgenommen. Abbildung 14 zeigt ein solches Spektrum (a) bei 300 K zusammen mit einem Referenzspektrum der gereinigten Si-Oberfläche (b). In dem NH₃-Spektrum haben sich vier Verlustpeaks bei 101 meV, 191 meV, 257 meV und 420 meV ausgebildet, wobei sich ein Bereich mit deutlich erhöhter Intensität zusätzlich von 40 meV bis 77 meV erstreckt. In Tabelle 2 sind die beobachteten Energieverluste mit der Schwingungszuordnung zusammengefasst.

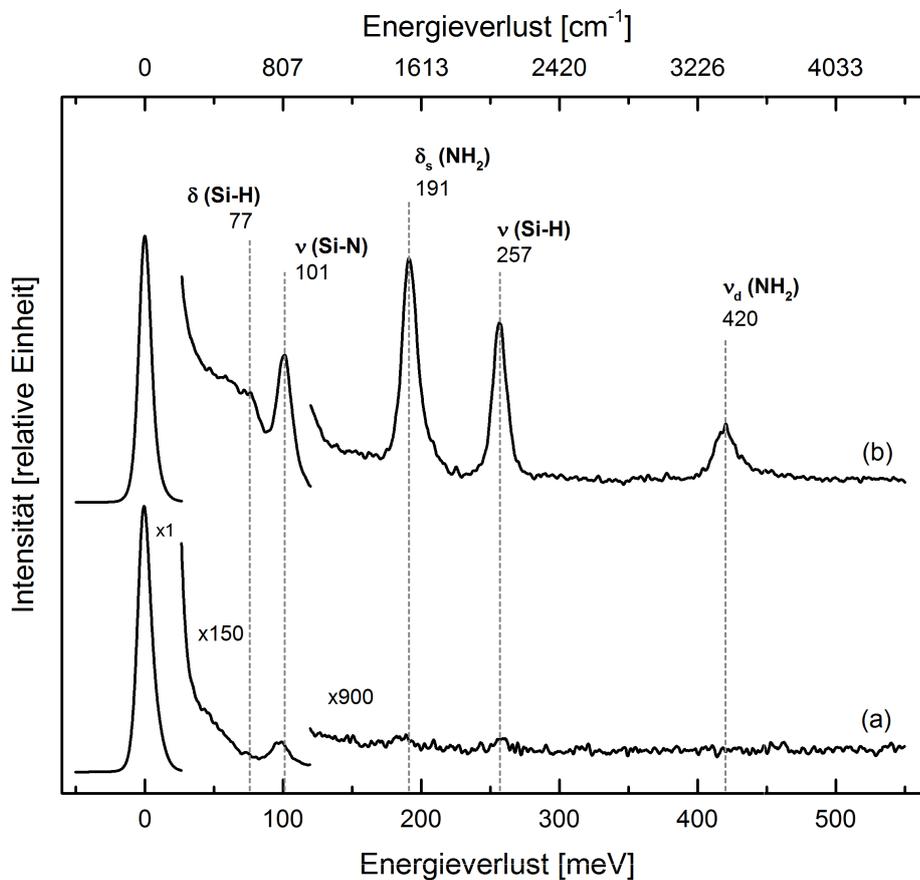


Abbildung 14: HR-EEL-Spektren zu der Adsorption von Ammoniak auf der Si(001):(2×1)-Oberfläche in spekularer Messgeometrie mit einer Dosis von 2 L: (b) bei 300 K, (a) Referenzspektrum der undosierten Si-Oberfläche (300 K)

Die Gruppe um Fujisawa et al. [18] untersuchte bereits die ammoniakdosierte Si(001):(2×1)-Oberfläche mit der HR-EEL-Spektroskopie bei einer Sättigungsdosis von 10 L und 300 K. Theoretische berechnete Schwingungsbänder von Widjaja [45] bestätigten die dort gefundenen Verluste, sodass sich unsere Banden wie folgt zuordnen lassen: Ausgehend von den bereits bekannten Si–H Biege- und Streckschwingung mit $\delta(\text{Si-H})$ bei 77 meV bzw. $\nu(\text{Si-H})$ bei 257 meV findet sich die asymmetrische NH₂-Streckschwingung $\nu_d(\text{NH}_2)$ bei 420 meV und die symmetrische NH₂-Biegeschwingung $\delta_s(\text{NH}_2)$ bei 191 meV wieder. Die zuvor als Verun-

reinigung überlagerte Si–NH₂-Streckschwingung $\nu(\text{Si-N})$ liegt nun als aufgelöster Peak bei 101 meV. Es ist zu beachten, dass im weiteren Verlauf die Bezeichnung $\nu(\text{Si-N})$ statt eigentlich $\nu(\text{Si-NH}_2)$ verwendet wird, um mit den Literaturangaben konsistent zu bleiben.

Schwingung	Energieverlust [meV]		Literaturwert [meV]	
	T = 300 K	T = 125 K	T = 300 K	T ≤ 150 K
$\delta(\text{Si-H})$	77	-	75 [18]; 74 [45]	-
$\nu(\text{Si-N})$	101	-	103 [18]; 104 [45]	-
$\delta_s(\text{NH}_2)$	191	-	190 [14]; 194 [18]; 191 [45]	-
$\nu(\text{Si-H})$	257	-	257 [14]; 258 [18]; 263 [45]	-
$\nu_d(\text{NH}_2)$	420	-	414 [18]; 426 [45]	-

Tabelle 2: Zuordnung der Energieverluste zu den Schwingungsmoden der NH₃-dosierte Si(001)-Oberfläche

Im Vergleich mit dem Spektrum der Si(001)/(H,OH)-Oberfläche fällt die übertragbare Struktur der auftretenden Energieverluste auf. Die $\nu(\text{Si-H})$ ist bei NH₃-Adsorption nur um 2 meV rotverschoben, was darauf hindeutet, dass auch hier das H isoliert an einem Si-Dimer-Atom kovalent gebunden ist. Die kombinierte Präsenz von $\nu(\text{Si-N})$, $\delta_s(\text{NH}_2)$ und $\nu_d(\text{NH}_2)$ zeigt, dass NH₂ auch kovalent über das N-Atom an ein Silizium-Dimer gebunden ist, da sonst die Banden verschoben oder gar nicht sichtbar wären (vgl. [18]), und die Si-Dimere nach der Adsorption mit den Dissoziationsprodukten H bzw. NH₂ (analog zu H₂O) gesättigt sind (siehe Abbildung 15). Der verbreiterte Peak bei 420 meV spiegelt die komplexeren Möglichkeit über zwei H-Atome mit benachbarten Molekülen zu interagieren wieder, was die Bindung der NH₂-Gruppe schwächt (vgl. [32]).

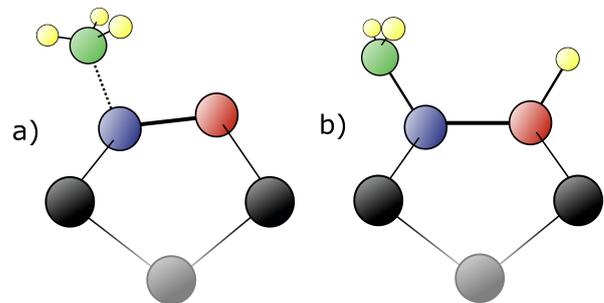


Abbildung 15: a) Molekular adsorbiertes NH₃
b) Dissoziativ adsorbierte Produkte NH₂+H auf Silizium nach [45]. Grüne Atome stehen für N, gelbe für H

Als drei-atomiges Molekül kann NH₂ eine symmetrische Biegeschwingung (Scherschwingung) $\delta_s(\text{NH}_2)$ ausführen, die sich in einer stark ausgeprägten Bande bei 191 meV zeigt, mit der kovalent gebundene NH₂-Gruppen identifiziert werden können. Neben der $\nu(\text{Si-N})$ -Mode bei 101 meV, die im Vergleich zur analogen $\nu(\text{Si-OH})$ eine relativ kleine Intensität hat, zeigt sich ein erhöhter Verlustbereich zwischen dem elastischen Peak und der $\delta(\text{Si-H})$ -Bande bei 77 meV. Dieser wurde von Fujisawa et al. [18] auch beobachtet aber nicht eindeutig zugeordnet.

Das ausschließliche Auftreten von Verlustbanden von NH₃-Spaltprodukten bestätigt, dass die Adsorption von NH₃ auch dissoziativ ablaufen muss und so eine Sättigungsbedeckung wie bei H₂O von 0,5 Monolage (ML) bzw. ein Molekül pro Si-Dimer beträgt [45]. Anzeichen für stabil gebundenes molekulares NH₃ sind im Spektrum bei 300 K nicht zu erkennen, was die schwache Wasserstoffbrückenbindung des NH₃ zur Oberfläche in dieser Konfiguration bestätigt. Molekulare Adsorption findet erst ab einer Temperatur <120 K statt (vgl. [35]; [6]; [16]) und wurde als instabiles Intermediat nur in kleinen Mengen bei 65 K gefunden [32].

4.5. NH₃ adsorbiert auf wassergesättigtem Si

4.5.1. Adsorption bei tiefen Temperaturen

Die Adsorption von NH₃ auf einer vorgekühlten Si(001)/(H,OH)-Oberfläche sollte Hinweise des vorherrschenden Bindungstyps zwischen NH₃ und den Silanolen liefern. Auf einer mit 2,5 L H₂O gesättigten Si-Probe wurde zuerst die Zieldosis von 1,4 L bei 125 K aufgebracht und anschließend bei konstant gehaltener Temperatur in spekularer Geometrie gemessen. Neben zwei Referenzspektren von **(a)** Si(001)/(H,OH) bei 125 K bzw. **(b)** Si(001)/(H,NH₂) bei 300 K ist das aufgenommene Spektrum **(c)** in Abbildung 16 dargestellt.

Es sind insgesamt zwölf Schwingungsbanden zu erkennen, von denen allein fünf in keinem der zuvor betrachteten Spektren auftauchen. Zu den bereits zugeordneten Verlusten zählen 77 meV [$\delta(\text{Si}-\text{H})$], 108 meV [$\nu(\text{Si}-\text{OH})$], 183 meV [$\delta_s(\text{NH}_2)$], 204 meV [$\delta_d(\text{NH}_3)$], 257 meV und [$\nu(\text{Si}-\text{H})$], die teilweise frequenzverschoben sind (siehe Tabelle 3). Die hinzugekommenen Verluste bei 37 meV, 145 meV, 283 meV, 357 meV, 402 meV, 415 meV und 424 meV wurden mit Daten aus diversen Schwingungsspektroskopie-Studien verglichen, wobei jedoch nicht alle Banden eindeutig identifiziert werden konnten.

Primär ging es in dieser Messreihe um die Identifizierung oberflächlicher Si–OH-Gruppen, an die NH₃-Moleküle über schwache Wasserstoff-Brücken binden. Mithilfe von Studien, die das System SiOH · NH₃ auf amorphem SiO₂ [43] [17], Vycor-Glas [7] oder auf Silizium [14] [44] untersuchten, konnten einige gekoppelte Adsorptionsmechanismen in den aufgenommenen Spektren nachvollzogen werden: Auffällig in Spektrum **(c)** ist, dass sich ein zusätzlicher Untergrund gebildet hat, der vor allem im Verlustbereich von [150–420] meV deutlich zu erkennen ist und auf eine komplexe Adsorbatanordnung auf der Oberfläche schließen lässt. Als Hauptmerkmal der NH₃/Si(001)/(H,OH)-Adsorption konnte die sehr breite Schwingungsbande um 357 meV identifiziert werden, die hier der gestörten $\nu(\text{SiO}-\text{H})$ zugeordnet wurde. Gleichzeitig fehlt die ungestörte $\nu(\text{SiO}-\text{H})$ -Bande wie sie im Wasserspektrum **(a)** zu sehen ist.

Prinzipiell kann NH₃ bei der Ausbildung einer Wasserstoff-Brücke als Protonen-Donator oder als Protonen-Akzeptor reagieren, je nachdem, ob es über eines der H-Atome oder über das freie Elektronenpaar bindet (vgl. Abbildung 28 der Bindungsmöglichkeiten im Anhang). Das Schema einer solchen Säure-Base-Wechselwirkung ist



Ein bekannter Effekt, den eine solche Säure-Base-Wechselwirkung auf die Schwingungen beteiligter Moleküle hat, ist die Rotverschiebung $\Delta\nu_{AH}$ während ν_{AH} breiter und intensiver wird. Angenommen das Säuremolekül ist in diesem Fall das Silanol, da NH₃ eine schwache Base ist (vgl. [43]), so bekommen wir nach Folman [17]

$$\Delta\nu_{OH} = [462 - \nu_{OH}] \text{ [meV]}$$

mit dem gemessenen Energieverlust von ν_{OH} . Der Energieverlust von 462 meV steht dabei für die ungestörten OH-Gruppen, wie sie auf der allein wasserdosierten Si-Oberfläche zu erwarten wären. Der von uns gemessene Wert für $\nu(\text{SiO}-\text{H})$ (Abb. 16 **(a)**) von 455 meV weicht leicht davon ab. Der plausibelste Grund dafür ist, dass auf der hier verwendeten Si(001):(2×1)-Oberfläche die Silanole mehr Wasserstoffbrückenbindungen mit benachbarten Silanolen eingehen und somit die Bindungskraft sinkt. Folman hat dagegen auf SiO₂ gemessen. Cant [7] berichtet von einer ungestörten $\nu(\text{SiO}-\text{H})$ bei 462 meV die sich aber auf 454 meV verschiebt, wenn die Hydroxylgruppen mit benachbarten Hydroxylgruppen Wasserstoffbrücken gebunden sind. Da wir einen Temperatureffekt ausschließen können (vgl. Kapitel 4.3), bleibt dies eine mögliche Erklärung.

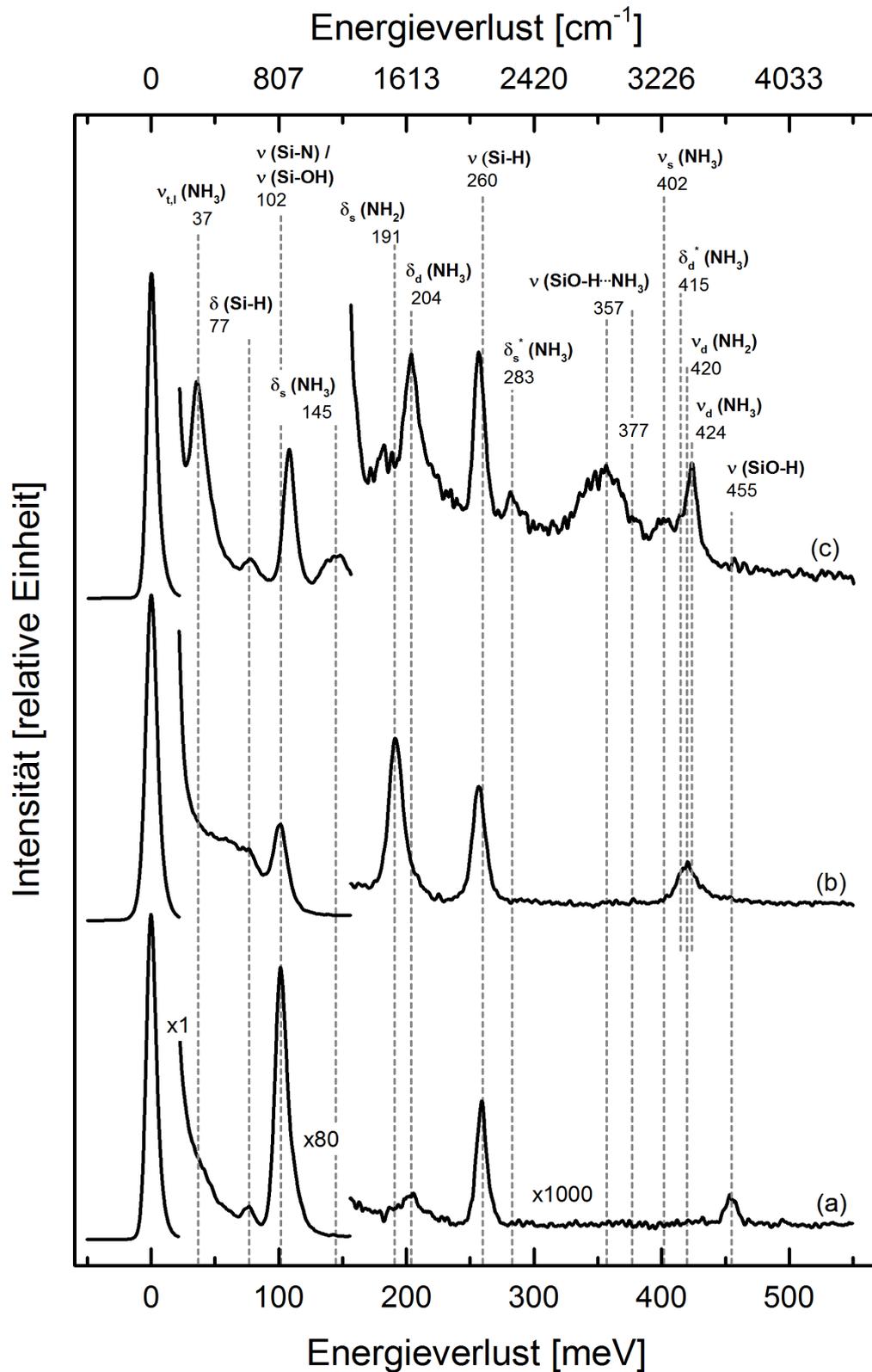


Abbildung 16: HR-EEL-Spektren zu der Adsorption von Ammoniak auf der Si(001)/(H,OH)-Oberfläche in spekularer Messgeometrie mit einer Dosis von ~ 2 L: (c) nach Dosierung bei 125 K, (a) Referenzspektrum der Si(001)/(H,OH)-Oberfläche (125 K); (b) Referenzspektrum der Si(001)/(H,NH₂)-Oberfläche (300 K) - * $\hat{=}$ Oberschwingung

Schwingung	Energieverlust [meV]		Literaturwert [meV]	
	T = 300 K	T = 125 K	T = 300 K	T ≤ 150 K
$\nu_{t,l}(\text{NH}_3)$	-	37	-	-
$\delta(\text{Si}-\text{H})$	77	77	78 [40]; 76 [5]	-
$\nu(\text{Si}-\text{OH})$	102	108	101 [5]	-
$\delta_s(\text{NH}_3)$	-	145	130 [44]	135 [34]
$\delta_s(\text{NH}_2)$	191	183	190 [14]; 194 [18]; 191 [45]	-
$\delta_d(\text{NH}_3)$	-	204	203 [43]; 198 [44]; 202 [33] [14]	202 [34]
$\nu(\text{Si}-\text{H})$	260	257	257 [14]	-
$\delta_s^*(\text{NH}_3)$	-	283	-	-
$\nu(\text{SiO}-\text{H} \cdot \text{NH}_3)$	377	357	378 [7]; 371 [43] [17]; 380 [44]	-
$\delta_d^*(\text{NH}_3)$ [FR]	-	402	400 [33]	403 [FR] [34]
$\nu_s(\text{NH}_3)$ [FR]	-	415	412 [7]; 407 [17]; 412 [33] [14]	412 [34]
$\nu_d(\text{NH}_3)$	-	424	422 [7]; 423 [33]; 422 [43]	422 [34]

Tabelle 3: Zuordnung der Energieverluste zu den Schwingungsmoden der NH_3 -dosierten $\text{Si}(001)/(\text{H},\text{OH})$ -Oberfläche bei 125 K aus Abb. 16 (c), Referenzdaten bei 300 K (linke Spalte) stammen aus vorherigen Messungen Abb. 13 (b) und Abb. 14 (b) von H_2O bzw. NH_3 auf $\text{Si}(001):(2 \times 1)$ - * $\hat{=}$ Oberschwingung / [FR] $\hat{=}$ Fermi-Resonanz

Wie in der Literatur beschrieben ist, verschiebt sich $\nu(\text{SiO}-\text{H})$ mit steigender Bedeckung von NH_3 [43] und fallender Temperatur [17] hin zu kleineren Energien, d.h. $\Delta\nu_{\text{OH}}$ wächst. Zudem wächst der Peak mit fallender Temperatur [17].

Die in der Literatur angegebene Verschiebung von $\Delta\nu_{\text{OH}}=80$ meV auf 375 meV [43] [17] passt nicht ganz zu dem hier beobachteten Wert des breiten Peaks bei 357 meV. In dem aufgenommenen Spektrum erscheint zwar auch ein Peak bei 377 meV, dieser ist jedoch relativ klein und im Vergleich nicht der Beschreibung entsprechend. Nach Ugliengo [44] ist eine Rotverschiebung $\Delta\nu_{\text{OH}}=80$ meV ein klares Merkmal für die Adsorptionskonfiguration, in der das NH_3 als Proton-Akzeptor agiert (siehe Abbildung 17). Nur so wird die O-H-Schwingung durch das direkt angreifende N-Atom derart stark gestört. Vor diesem Hintergrund könnte die Rotverschiebung auf 357 meV ein zusätzliches Merkmal einer speziellen Adsorptionsgeometrie sein, die von Rochet [37] vorgeschlagen wurde. Bei der *intra-row adjacent*-Konfiguration beispielsweise (siehe Abbildung 28 im Anhang) wird das adsorbierte NH_3 -Molekül von zwei Seiten durch Wasserstoff-Brücken fixiert, was Einfluss auf die Bindungskräfte haben kann. Allein ein Blick auf diese kurze Übersicht der Adsorptionsmöglichkeiten bestätigt die Verbreiterung der $\nu(\text{SiO}-\text{H})$ -Bande.

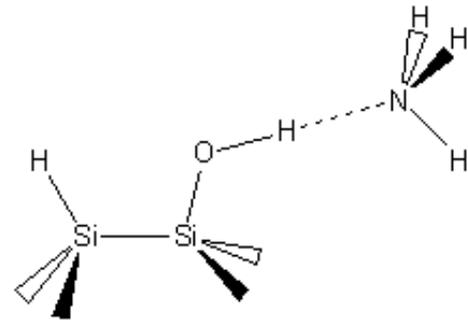


Abbildung 17: Darstellung des *Protonen-Akzeptor*-Modells von NH_3 an freien Silanolen [37]

Zum größten Teil können die übrigen Energieverluste Molekülschwingungen des adsorbierten NH_3 zugeordnet werden, die wiederum Informationen über das Bindungsverhalten

beinhalten: Die Verluste bei 204 meV und 424 meV gehören zu der asymmetrischen NH_3 -Biegeschwingung $\delta_d(\text{NH}_3)$ und zu der asymmetrischen NH_3 -Streckschwingung $\nu_d(\text{NH}_3)$. Die Lage der Banden zeigt, dass sich eine Wasserstoff-Brücke zwischen dem Si–OH und dem freien Elektronenpaar des NH_3 -Moleküls ausgebildet hat [43]. Würde das NH_3 fest (kovalent) an die Si-Oberfläche binden, würde $\delta_d(\text{NH}_3)$ bei einer Energie < 198 meV liegen, wie es bei der Dissoziation auf dem reinen Silizium der Fall ist (vgl. $\delta_s(\text{NH}_2)$ bei 191 meV in Spektrum **(b)** Abbildung 16) [34]. In dem Verlustbereich um 204 meV deutet sich eine breite Verlustbande an, die zu $\nu_d(\text{NH}_2)$ gehören könnte. Eine solche Koexistenz von kovalent und molekular gebundenem NH_3 würde die von Rochet [37] vermutete Bildung von Si– NH_2 unterstützen. In Kapitel 4.5.4 wird diese Theorie ausführlicher diskutiert.

Schwingungen des Ammoniaks sind die symmetrische NH_3 -Biegeschwingung $\delta_s(\text{NH}_3)$ bei 145 meV und die symmetrische NH_3 -Streckschwingung $\nu_s(\text{NH}_3)$ bei 415 meV. Dabei ist $\delta_s(\text{NH}_3)$ eindeutig zugeordnet, da in diesem Energieverlustbereich keine weitere Bande auftaucht, die überlagert sein kann. Zudem ist sie im Vergleich zu $\delta_s(\text{NH}_2)$ der kovalenten Bindung relativ breit und lässt folglich auf mehrere Wechselwirkungsmöglichkeiten zwischen molekular adsorbierten NH_3 -Molekülen schließen. Zwei Oberschwingungen $\delta_s^*(\text{NH}_3)$ und $\delta_d^*(\text{NH}_3)$ können den Energieverlusten 283 meV und 402 meV zugeordnet werden, wobei höherenergetische Schwingung in einem Verlustbereich liegt, in dem bereits viele Schwingungen von adsorbiertem NH_3 zu finden sind (vgl. Abbildung 16 (c)). Fallen Oberschwingungen nahe dem Verlust einer Normalschwingung, kann es bei gleicher Symmetrierasse zu einer Fermi-Resonanz [FR] [13] kommen und beide Schwingungen koppeln, sodass ein gewisser Energieübertrag von der Normal- zur Oberschwingung stattfindet. Die Intensität der Normalbande sinkt, während die der Oberschwingung zunimmt. Dabei verschieben sich die Frequenzen auseinander. Der Verlust bei 415 meV ($\nu_s(\text{NH}_3)$) ist gegenüber den Literaturwerten von [407-412] meV (vgl. Tabelle 3) blauverschoben, die Oberschwingung $\delta_d^*(\text{NH}_3)$ liegt gegenüber dem erwarteten Wert von $2 \times \delta_d(\text{NH}_3)$ 408 meV bei 402 meV. Diese Verschiebung ist mit der Fermi-Resonanz plausibel zu erklären und wurde bereits von Ogasawara [34] bei diesem Bandenpaar gefunden.

Betrachtet man die $\nu(\text{Si-H})$ -Schwingung bei 257 meV, erkennt man, dass sie nach der NH_3 -Adsorption (Abbildung 16 (c)) im Vergleich zu Si(001)/(H,OH) (Abbildung 16 (a)) rotverschoben und ca. 1,8 mal größer ist. Die nur leichte Verschiebung auf der Energieskala ist mit der Störung des lokalen Umfeldes durch die NH_3 -Adsorption zu erklären und wurde in Berechnungen bestätigt [44]. Es ist sinnvoll gleichzeitig den Intensitätsverlust aus Spektrum **(c)** (Abbildung 16) von $\nu(\text{Si-OH})$ zur Referenz **(a)** zu betrachten. Diese sinkt auf die Hälfte des Ausgangswertes, wobei eine leichte Verschiebung zu höheren Energieverlusten auftaucht. Es ist anzunehmen, dass der Intensitätsverlust direkt mit der Bandenverschiebung von $\nu(\text{Si-OH})$, und somit mit der molekularen Adsorption von NH_3 zusammenhängt. Die Peaks von $\nu(\text{Si-OH})$ und $\nu(\text{Si-H})$ sind nicht wesentlich breiter geworden, sodass die Aufspaltung in eng liegende Einzelpeaks ausgeschlossen werden kann. Eine mögliche Substitution von OH-Gruppen z.B. durch NH_3 könnte diesen Effekt erklären; ebenso könnte eine räumliche Umlagerung der Gruppe mit einem modifizierten Dipolmoment senkrecht zur Oberfläche eine Erklärung darstellen. Für die Intensitätszunahme von $\nu(\text{Si-H})$ können zusätzlich gebildete Si–H-Gruppen nicht verantwortlich sein, da die $\delta(\text{Si-H})$ -Bande sich während der NH_3 -Adsorption nicht verändert hat. Die Blauverschiebung der $\nu(\text{Si-OH})$ -Bande zeigt, dass die Bindung zwischen Si und OH gestaucht bzw. verstärkt ist. Ob dieser Effekt direkt mit der *Proton-Akzeptor*-Bindungskonfiguration von NH_3 an Silanolen zusammenhängt ist genauso wie der hier auftretende Intensitätsverlust nicht eindeutig gezeigt.

Der einzige Verlust, der nicht eindeutig zugeordnet werden konnte, ist ein schmaler Peak bei 37 meV (siehe Abbildung 16 (c)). Am wahrscheinlichsten ist das Auftreten von gehinderten (frustrierten) Translationen (*translation t*) bzw. Rotationen (*libration l*) $\nu_{t,l}(\text{NH}_3)$ von schwach gebundenem NH_3 . Ist ein NH_3 durch mehrere Wasserstoffbrücken in seiner Position fixiert, wie es z.B. auch bei polaren Molekülen in festem oder flüssigem Zustand vorkommt, führen Auslenkungen aus der Ruheposition zu Rückstellkräften und eine Schwingung des gesamten Moleküls wird induziert. Handelt es sich dabei um eine Winkelauslenkung um die Drehachse spricht man von frustrierten Rotationen; Bei linearen Auslenkungen um frustrierte Translationen. Für NH_3 auf Ag(100) wurde eine $\nu_l(\text{NH}_3)$ bei 42 meV gefunden, was diese Überlegungen bestätigt, aber immer noch keine sichere Zuordnung garantieren kann.

4.5.2. Dosierungsreihe bei tiefen Temperaturen

Wie in Kapitel 4.4 beschrieben, können sich ab einer Temperatur von 120 K Multilagen NH_3 - (Eis) abscheiden. Da dieser Wert im Fehlerbereich unserer Proben temperatur liegt, ist es durchaus möglich, dass sich auf der Probe Multilagen gebildet haben, deren Schwingungsspektren ähnlich aussehen könnten. Wasser-Eis zum Beispiel hat charakteristische Schwingungsmodi die auf gehinderten Translationen bzw. Rotationen und diversen Wasserstoff-Brücken der Hydroxylgruppe beruhen. Für Wasser konnten wir durch den Vergleich der Spektren vor und nach dem Kühlen die Eisbildung ausschließen. Um die Existenz von Multilagen NH_3 zu klären, wurde eine Dosierungsreihe bei tiefen Temperaturen angesetzt. Da der Haftkoeffizient S für die Multilagenabscheidung von NH_3 bei diesen Temperaturen unabhängig von der Bedeckung ist, sind auffällig monoton wachsende Energieverluste ein nahezu sicherer Beweis für Eisbildung. Gerade in diesem System, wo wir mit einer angesetzten Dosis von 2 L über der Sättigungsbedeckung liegen (siehe unten), wird keine konstante Intensitätszunahme mehr erwartet, solange die Schwingungen nicht aus Eisbildung resultieren.

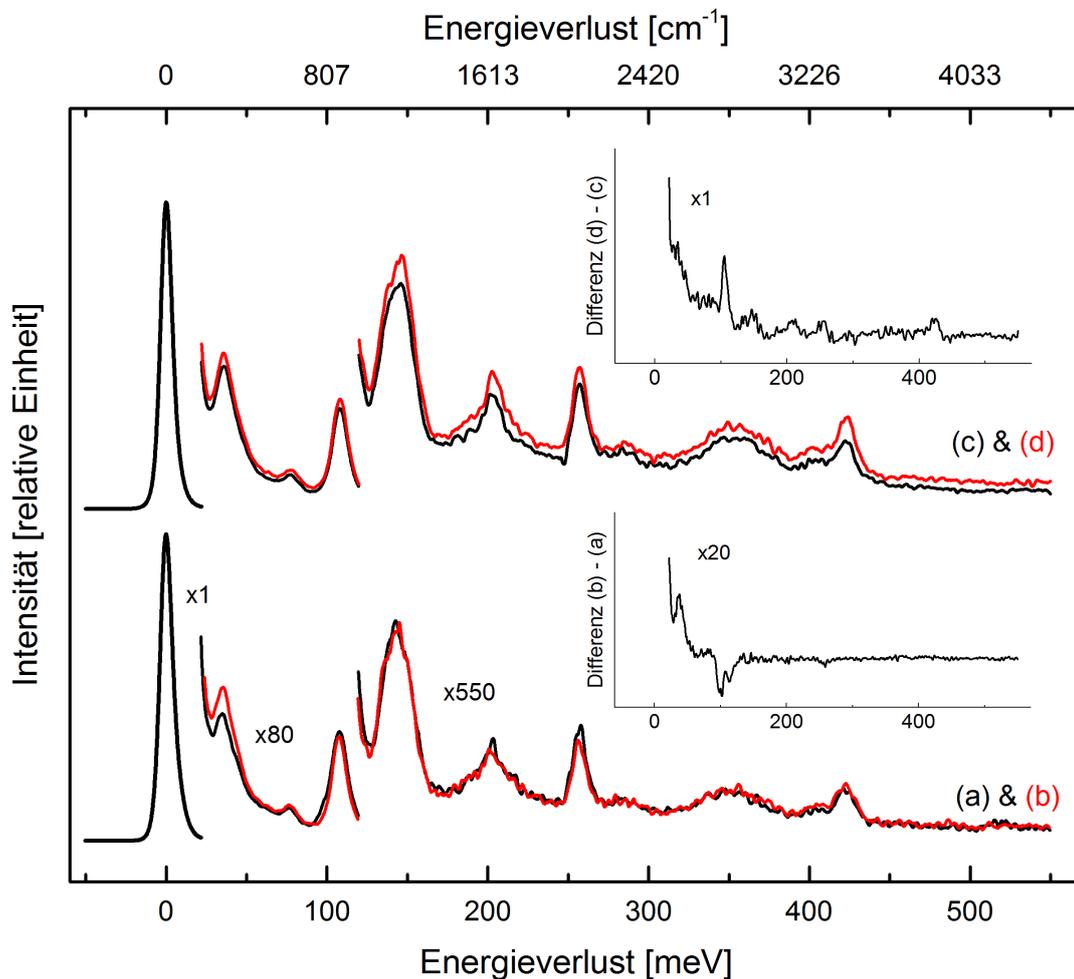


Abbildung 18: HR-EEL-Spektren von Ammoniak auf der Si(001)/(H,OH)-Oberfläche in spekularer Messgeometrie bei 125 K und steigender Dosierung: (a) 0,4 L NH_3 , (b) 0,8 L NH_3 , (c) 1,8 L NH_3 , (d) 17 L NH_3 - (a), (b) und (c), (d) sind jeweils aus aufeinanderfolgenden Messungen mit eigenen Differenzspektren (rechts)

Zwei Dosierungserhöhungen sind in Abbildung 18 beispielhaft dargestellt: Von Spektrum **(a)** zu **(b)** wurde die NH_3 -Dosis von 0,4 L auf 0,8 L, von Spektrum **(c)** zu **(d)** von 1,8 L auf 17 L erhöht. Es wurde aus technischen Gründen nur zwei Spektren unterschiedlicher Dosis in einer Messreihe aufgenommen, sodass unterschiedliche Spektrometereinstellung bzw. Oberflächenqualität den Vergleich der Verlustintensitäten einschränkt. Um die Intensitätsentwicklung zwischen den Spektren gleicher Messreihen zu verdeutlichen wurden die Differenzspektren errechnet und jeweils mit in Abbildung 18 eingefügt.

Allgemein bleibt energetische Lage aller charakteristischen Verlustpeaks auch bei weiterer Dosierung von NH_3 gleich und es gibt somit keine Anzeichen auf molekulare Verzerrung. Die nahezu identischen Spektren **(a)** und **(b)** zeigen, dass sich bei der Dosisverdopplung auf 0,8 L keine signifikante Adsorption stattgefunden hat. Lediglich der Verlustpeak bei 37 meV [$\nu_{t,l}(\text{NH}_3)$] ist leicht verstärkt. Würde dieser Effekt auf einer echten Adsorption von NH_3 , oder einer räumlichen Strukturierung beruhen, so sollte in den anderen Schwingungsbändern von molekularem NH_3 auch eine signifikante Änderung ergeben, was nicht beobachtet werden kann. Die Intensitätszunahme von $\nu_{t,l}(\text{NH}_3)$ könnte daher kommen, dass nicht im exakten Spiegelreflex gemessen wurde und somit ein Teil der dipol-gestauten Elektronen dieser Schwingung nicht detektiert wird. Off-spekular Messungen (siehe Kapitel 4.5.3) zeigten, dass $\nu_{t,l}(\text{NH}_3)$ tatsächlich einen besonders starken Dipolcharakter besitzt.

Bei einer Dosierhöhung um das 10-fache gibt es dagegen eine kleine aber messbare Intensitätszunahme, wie es von Spektrum **(c)** zu **(d)** beobachtbar ist. Neben der Erhöhung des Untergrunds über den gesamten Energieverlustbereich verdeutlicht das Differenzspektrum (Abbildung 18 oben rechts) das Wachstum einzelner Schwingungsbänder. Diese gehören zum Teil sowohl molekular adsorbiertem NH_3 , wie man an den Peaks für $\nu_d(\text{NH}_3)$ bei 420 meV, für $\delta_d(\text{NH}_3)$ bei 204 meV und für $\delta_s(\text{NH}_3)$ bei 145 meV erkennt, als auch zu dissoziiertem NH_3 mit Bändern für $\nu(\text{Si}-\text{H})$ bei 260 meV bzw. für $\delta_s(\text{NH}_2)$ bei 190 meV. Die größte Intensitätszunahme von $\nu(\text{Si}-\text{OH})$ hängt dabei vermutlich direkt mit der weiteren Adsorption von NH_3 zusammen, wie es bereits in Kapitel 4.5.1 analysiert wurde. Zusätzlich dissoziiertes H_2O ist wahrscheinlich keine Ursache, da die $\nu(\text{SiO}-\text{H})$ -Bande nicht signifikant erhöht ist. Allgemein bedeutet ein erhöhter Untergrund, dass die elektronische Struktur an der Oberfläche komplexer geworden ist. Die Zunahme der intermolekulare Wechselwirkung begründet unter anderem diesen Effekt. Im Vergleich zu den Intensitätszunahmen, die man bei der Dosierung von NH_3 auf der $\text{Si}(001)/(\text{H},\text{OH})$ -Ausgangsoberfläche erkennen konnte (siehe Abbildung 16) sind die Differenzbanden hier relativ gering, was eine bereits größtenteils NH_3 gesättigte Oberfläche bestätigt. Wie in Kapitel 4.5.1 beschrieben ist die Bandenverschiebung von $\nu(\text{SiO}-\text{H})$ sensitiv auf die Oberflächenbedeckung mit schwach gebundenem NH_3 . Da es keine erkennbare Verschiebung $\Delta\nu_{OH}$ gibt, können alle bei der Dosierung abgelaufenen Adsorptionsprozesse insgesamt nur einen kleinen Einfluss auf die bereits bestehenden $\text{Si}-\text{OH} \cdot \text{NH}_3$ -Gruppen haben.

Um die Oberflächenbedeckung Θ der Dosis von 0,4 L abzuschätzen, bei der wir eine Sättigung in der Bindungskonfiguration von NH_3 vermuten, wird dessen Teilchenfluss Z_s von auf die Probenoberfläche betrachtet: Bei bekannten Werten für den Kammerdruck p in Pa, die Temperatur des Gases T in K und die Molekülmasse m in kg berechnet sich Z_s in $1/\text{m}^2\text{s}$ nach Henzler [22] wie folgt:

$$Z_s = \frac{1}{4} p \left[\frac{8}{\pi m k T} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

Dabei ist $k = 1,38 \times 10^{-23}$ J/K die Boltzmann-Konstante. Weiter ergibt sich bei zeitlich

konstantem Strom die Teilchenanzahl N , die in der Zeit t auf die Oberfläche trifft:

$$N = Z_s \cdot t = \frac{1}{4} p t \left[\frac{8}{\pi m k T} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

Betrachten wir den Teilchenstrom während des Dosierens, so kann das Produkt $p \cdot t$ (als Dosis D in $P \cdot s$) auch in der Einheit Langmuir angegeben werden. Mit der Beziehung

$$1 \text{ L} \hat{=} 1,33 \times 10^{-6} \text{ mbar} \cdot s = 1 \text{ Torr} \cdot \mu s = 133 \times 10^{-6} \text{ Pa} \cdot s$$

beträgt die Teilchenanzahl, die bei der Dosis D pro cm^2 auftritt

$$N(D) = 3,325 \times 10^{-9} D \left[\frac{8}{\pi m k T} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

bzw. für das hier verwendete NH_3 mit $m = 17 \cdot 1,66 \times 10^{-27} \text{ kg}$

$$N(D) = 4,965 \times 10^{14} \cdot D \frac{\text{s} \cdot \text{m}}{\text{kg} \cdot \text{cm}^2} \quad (7)$$

Die Zahl der an der Oberfläche gebundenen NH_3 -Moleküle hängt noch von dem Haftkoeffizient S ab, der die Wahrscheinlichkeit angibt, mit der ein auftreffendes Molekül adsorbiert. Es wird nun die Teilchenanzahl $N(D)$, die der Oberfläche bei der Dosierung angeboten werden, mit der Zahl der freien Bindungsplätze auf $\text{Si}(001)/(\text{H},\text{OH})$ verglichen, um zusammen mit den HR-EEL-Spektren aus Abbildung 18 die Oberflächenbedeckung Θ_{NH_3} von NH_3 abzuschätzen. Wie in Kapitel 4.3 beschrieben beträgt die Bedeckung Θ_{OH} der Hydroxylgruppe auf $\text{Si}(001):(2 \times 1)$ 0,5, was einem Silanol pro Si-Dimer entspricht. Mit der Dichte der Si-Atome auf der (2×1) -Oberfläche von $6,84 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ erhält man die Dichte der Silanole von $3,42 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$, die gleichzeitig der maximale Bedeckung von NH_3 auf $\text{Si}(001)/(\text{H},\text{OH})$ entspricht, wenn von der *Proton-Akzeptor*-Bindungskonfiguration ausgegangen wird.

Geht man davon aus, dass bei einer Temperatur von 125 K der Haftkoeffizient S für die untersuchte Adsorption 1 entspricht, ergibt sich aus Gleichung 7, dass bei einer Dosis von 0,69 L jedes Silanol mit einem NH_3 gebunden ist, wenn jedes auftreffende Molekül sofort einen Bindungsplatz findet. Diese Dosis ist eine untere Abschätzung, da die Haftwahrscheinlichkeit stark von der Bedeckung abhängt. Spektren **(a)** und **(b)** (Abbildung 18) ließen dagegen darauf schließen, dass sich schon bei 0,4 L eine Sättigung der molekularen Konfiguration des $\text{NH}_3/\text{Si}(001)/(\text{H},\text{OH})$ -Systems eingestellt hat. Gründe für diese Abweichung könnte zum einen eine höhere Dosierung sein als angegeben, zum anderen eine Silanol-Dichte, die geringer ist als $\Theta_{\text{OH}} = 0,5$. Die letzte Möglichkeit kann aber nahezu ausgeschlossen werden, da sich keine dissoziative Adsorption von NH_3 an den so freien *dangling bonds* beobachten lässt (vgl. Spektrum **(c)** 16). Eine weitere Begründung könnte darin liegen, dass molekular adsorbiertes NH_3 zuerst über Wasserstoffbrücken an mehrere Silanole bindet, wie es Rochet [37] bereits in STM-Untersuchungen gefunden wurde (vgl. dazu Abbildung 28 im Anhang).

In der Studie von Rochet [37] bedeckten die Stickstoffgruppen bei einer Dosis von 7,3 L ca. 75 % der Silanole auf der Ausgangsoberfläche ($\Theta_{\text{NH}_3} = 0,38$). Dieser Wert ist um den Faktor 11 kleiner als mit einem nach Gleichung 7 berechneten Wert von $\Theta_{\text{NH}_3} = 5,3$ bei $S = 1$. Somit zeigt sich, dass der Haftkoeffizient S bei einer Dosis von 7,3 L stark gesunken ist und Sättigung eintritt. Diese Tendenz konnten wir bereits bei einer Dosis von 0,4 L feststellen, wobei trotzdem noch eine kleine zusätzliche Adsorption bei 17 L stattfand. Es ist möglich, dass die Oberfläche zuerst in einem Zustand sättigt, in der NH_3 mehrere Silanole bindet und

sich erst bei deutlich erhöhtem Teilchenstrom (z.B. bei 17 L) jedes NH_3 vorzugsweise einfach bindet, was die Intensitätszunahme von molekular adsorbiertem NH_3 erklärt. Dieser Prozess würde dagegen in sehr geringem Maße stattfinden, da wir (wie oben beschrieben) keine Bandenverschiebung $\Delta\nu_{OH}$ zu höheren Energien beobachten können.

Mit den aufgenommenen Spektren lassen sich noch keine quantitative Aussage über die tatsächliche Oberflächenbedeckung machen. Zuerst sollte das $\text{NH}_3/\text{Si}(001)/(\text{H},\text{OH})$ -System in folgenden Untersuchungen bei kleineren Dosen beobachtet werden, um so über die Entwicklung der Schwingungsbanden den Adsorptionsvorgang präziser analysieren zu können.

4.5.3. Off-spekular Messung bei tiefen Temperaturen

Um den Dipolcharakter der auftretenden Schwingungen zu prüfen, wurden zwei off-spekular Spektren mit unterschiedlicher Analysatorpositionen aufgenommen, sodass die Entwicklung der Verlustintensitäten mit zunehmender Winkelauslenkung aus der Ruhelage (spekulare Geometrie) analysiert werden konnte. Die beschriebenen Spektren sind zusammen mit der zugehörigen Messung in spekularer Geometrie in Abbildung 19 dargestellt. In dieser Messreihe wurde eine Spektrometereinstellung mit größerer Countrate und somit verschlechterter Auflösung gewählt, um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern:

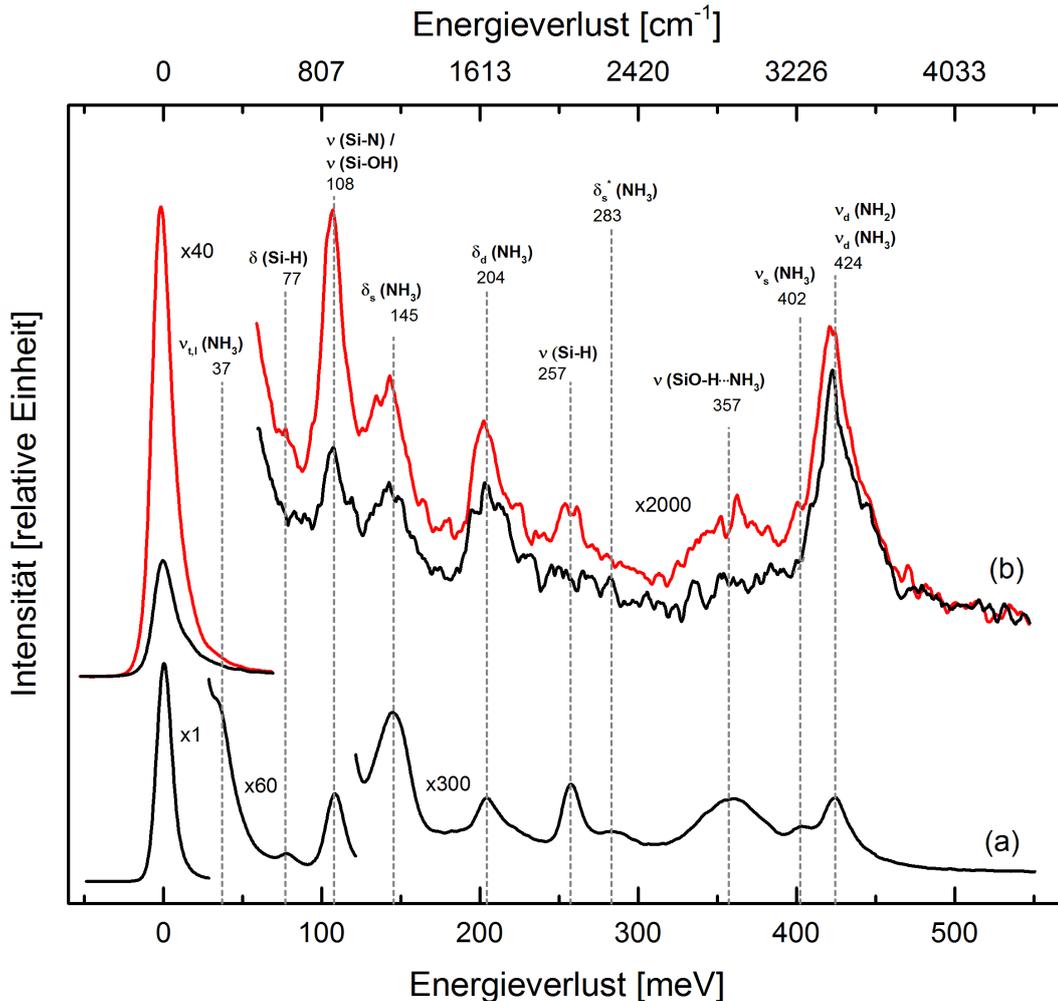


Abbildung 19: HR-EEL-Spektren von 1,5 L Ammoniak auf der Si(001)/(H,OH)-Oberfläche (2,5 L) in off-spekular Messgeometrie bei 125 K: **(a)** Referenzspektrum in spekularer Geometrie (Analysatorposition bei 45 mm Seilzug), **(b)** Off-spekular Spektren mit Analysatorpositionen von 37,5 mm (rot) und 35 mm Seilzug (schwarz) - Alle Spektren sind auf den elastischen Peak aus **(a)** normiert

Es ist gut zu erkennen, dass der elastische Peak umso schwächer wird, je weiter sich die Messposition aus dem Spiegelreflex entfernt, da die Dipolstreuung hier ihr Intensitätsmaximum besitzt (siehe Grundlagenkapitel 3). Misst man nun in einer Streurichtung außerhalb des Spiegelreflexes, so nimmt zwar die Gesamtintensität gestreuter Elektronen ab, da kaum noch Dipolstreuung detektiert wird, dafür erhöht sich aber der stoßgestreute Anteil und man kann auch dipolverbotene Schwingungen sehen. Als Maß für die Dipolaktivität wurden alle

drei Spektren auf den elastischen Peak aus Spektrum (a) normiert und die Intensität der einzelnen Schwingungsbanden wiederum auf den jeweiligen Verlustpeak aus Spektrum (a). Diese relative Intensität I_{off}/I_{spek} ergibt gegen die Winkeländerung aufgetragen (hier als praktisches Maß: mm des Seilzugs) die Kurven in Abbildung 20.

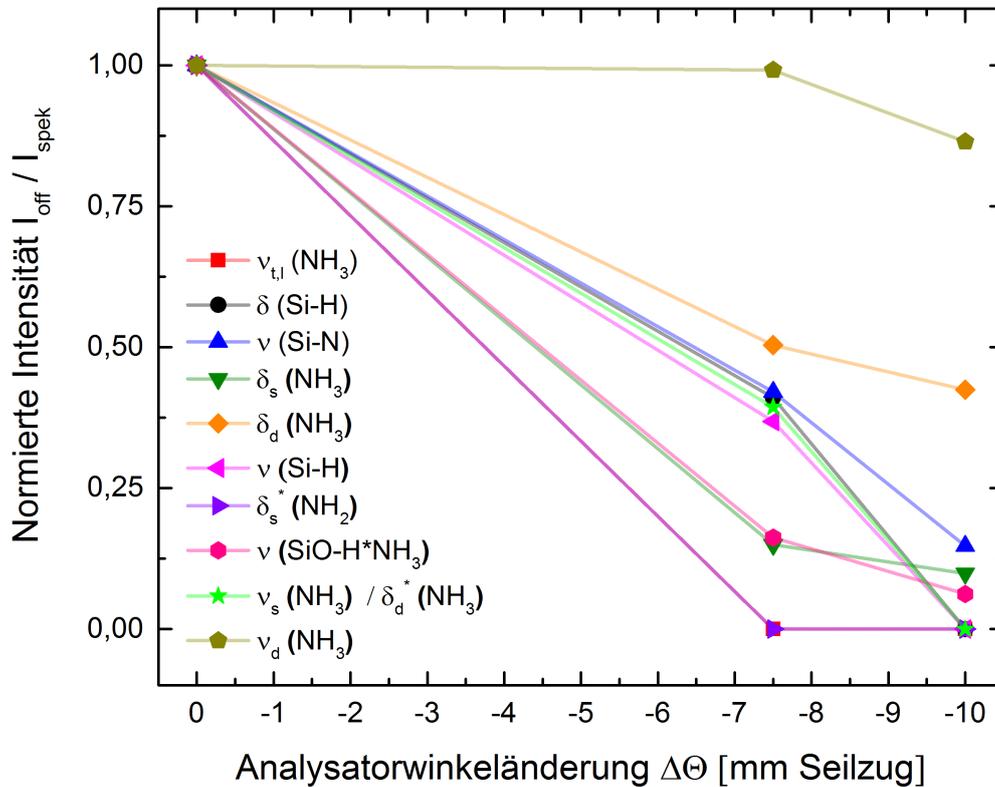


Abbildung 20: Verlustintensitäten in Abhängigkeit der Analysatorwinkeländerung (siehe Spektrum 19) - Zum Vergleich sind die Verlustintensitäten in der off-spekulare Geometrie I_{off} auf die entsprechenden Intensitätswerte der spekularen Messung I_{spek} normiert

Auffällig ist, dass nicht alle Schwingungsbanden gleich stark mit zunehmender Winkelauslenkung abnehmen. Vor allem die asymmetrischen Schwingungen wie $\delta_d(\text{NH}_3)$ und $\nu_d(\text{NH}_3)$ haben vorwiegend stoßstreuenden Charakter, da sie normalerweise dipolverboden sind. Besonders starke Abnahme mit dem Winkel zeigen dagegen $\delta_s^*(\text{NH}_2)$ und $\nu_{t,l}(\text{NH}_3)$. Der starke Dipolcharakter ist bei $\delta_s^*(\text{NH}_2)$ als Oberschwingung nachzuvollziehen, da die zugehörige Grundschwingung selber stark dipolaktiv ist. $\nu_{t,l}(\text{NH}_3)$ ist ebenso stark gesunken wie die Oberschwingung, obwohl sie selber keine Oberschwingung sein kann, da sie zu intensiv ist. Die Schwingung mit dem Verlust bei 37 mV ist somit nicht nur sehr empfindlich auf NH_3 -Bedeckung (vgl. Kapitel 4.5.2), sondern besitzt auch einen stärkeren Dipolcharakter als die meisten anderen.

Aus den so erhaltenen Informationen könnte man eine Aussage über die räumliche Struktur und Lage einer Schwingungsgruppe treffen, allerdings sind die Anordnungen wahrscheinlich so komplex, dass man allein mit dieser Messreihe keinen Erfolg haben wird. Für eine abschließende Beurteilung der Dipolaktivität sollte die Messung mit besserer Auflösung und mehr Winkelabstufungen wiederholt werden, um auch die Verluste im Bereich um 400 meV einzeln auflösen zu können.

4.5.4. Auftauverhalten

Um die $\text{NH}_3/\text{Si}(001)/(\text{H},\text{OH})$ -Oberfläche bei Raumtemperatur untersuchen zu können, wie von Rochet vorgeschlagen [37], wurde die Kühlung abgestellt und ca. 12 h bis zu der eigentlichen Messung gewartet, sodass die Proben­temperatur 295 K erreichte. Die Probe wurde zwischenzeitlich in die Präparationskammer transferiert, sodass das EEL-Spektrometer vor desorbierenden Stoffen geschützt ist. Es konnte festgestellt werden, dass das Kathodensystem sehr empfindlich auf NH_3 reagiert, sodass die Aufnahme von Messreihen während des Erwär­mens nur begrenzt möglich war. Auffällig war der Druckanstieg sobald die Kühlung abgestellt wurde: Die große Menge an desorbierten Molekülen stammt wahrscheinlich von dem kalten Manipulator, der bis dahin als Kühlfalle funktionierte. Beschleunigen lies sich das Aufwärmen der Probe durch die Zufuhr von Druckluft in das Kapillarsystem der Kühlung, um kühlende Stickstoffreste zu entfernen. Im Falle einer relativ stark NH_3 -dosierten Probe (17 L) setzte die Desorption so abrupt ein, dass der Druck kurz in einen Druckbereich von 1×10^{-5} mbar anstieg und anschließend langsam fiel.

Das HR-EEL-Spektrum (**a**) in Abbildung 21 zeigt die mit 2 L NH_3 dosierte $\text{Si}(001)/(\text{H},\text{OH})$ -Oberfläche nach dem langsamen Erwärmen auf 300 K. Wie Rochet [37] können wir feststellen, dass nahezu alle Modifikationen der reinen $\text{Si}(001)/(\text{H},\text{OH})$ -Oberfläche durch die NH_3 -Adsorption reversibel und folglich nach dem Erwärmen keine Anzeichen im HR-EEL-Spektrum sichtbar sind:

Neben dem reduzierten Untergrund fehlen vor allem die intramolekularen NH_3 -Schwingungen um 400 meV und 200 meV (samt Oberschwingungen). Gleichzeitig sind die Banden der ungestörten Silanole bei 455 meV [$\nu(\text{Si}-\text{H})$] bzw. 102 meV [$\nu(\text{Si}-\text{OH})$] mit Intensitäten vergleichbar der Ausgangsintensität auf der $\text{Si}(001)/(\text{H},\text{OH})$ -Oberfläche erschienen. Folglich ist NH_3 vollständig von der Oberfläche desorbiert und hat die ungestörte $\text{Si}(001)/(\text{H},\text{OH})$ -Fläche zurückgelassen, was auf eine schwache Wechselwirkung (Wasserstoffbrücke) der NH_3 -Moleküle mit Oberflächengruppen schließen lässt. Der $\nu(\text{Si}-\text{H})$ -Peak hat um ca. 20 Prozent seiner Intensität abgenommen und ist jetzt zudem breiter geworden, sodass die Anzahl der Monohydride nahezu gleichgeblieben sein muss. Zusammen mit der ebenso unveränderten $\delta(\text{Si}-\text{H})$ -Schwingung kann die Freisetzung von molekularem Wasserstoff H_2 während der Substitution von $\text{Si}-\text{H}$ durch $\text{Si}-\text{NH}_2$ (vgl. [37]) bei einer Dosis von 2 L NH_3 nicht beobachtet werden. Ein leicht erhöhter Untergrund zwischen 145 meV und 220 meV könnte ein Hinweis auf Schwingungsgruppen wie $\delta_s(\text{NH}_2)$, $\delta_s(\text{NH}_3)$ oder $\delta_d(\text{NH}_3)$ sein, die auch nach dem Erwärmen auf der Oberflächen binden. Verluste dieser schwachen Intensität lassen eher auf eine Restgas­kontamination schließen, da nach der Desorption beim Aufwärmen eine erneute Adsorption nicht auszuschließen ist, wie sie bereits bei der Präparation der $\text{Si}(001)/(\text{H},\text{OH})$ -Oberfläche aufgetreten sein könnte (vgl. Spektrum 13). Die von Rochet beobachteten $\text{Si}-\text{NH}_2$ -Gruppen nach dem Erwärmen auf 300 K können bei einer zuvor adsorbierten Dosis von 2 L NH_3 nicht eindeutig bestätigt werden.

HR-EEL-Spektrum (**b**) in Abbildung 21 wurde 12 h nach dem beschleunigtem Erwärmen (mit Druckluft s.o.) einer mit 17 L NH_3 dosierten $\text{Si}(001)/(\text{H},\text{OH})$ -Oberfläche aufgenommen und zeigt signifikante Unterschiede: Neben der in Spektrum (**a**) gesehenen Tendenz zur Rückbildung charakteristischer Banden der $\text{Si}(001)/(\text{H},\text{OH})$ -Fläche, die sich auch in diesem Spektrum feststellen lässt, finden sich ebenso Hinweise auf bestehende molekulare Adsorption und Dissoziation von NH_3 bei 300 K.

Auch hier sind die Banden der intramolekularen Biege- und Streckschwingungen von NH_3 um den Energieverlustbereich von 400 meV größtenteils verloren gegangen. Einzige Anzeichen für bestehendes, Wasserstoffbrücken-gebundenes NH_3 , ist der geschwächte $\nu(\text{SiO}-\text{H} \cdot \text{NH}_3)$ -

Verlust, dessen Maximum nun bei 377 meV und somit im Bereich der Literaturwerte einer Protonen-Akzeptor-Bindung bei 300 K liegt (vgl. Tabelle 3). Das gleichzeitige Erscheinen von $\nu(\text{Si-O-H})$ der ungestörten Silanole bei 455 meV impliziert, dass die Bedeckung von NH_3 gesunken ist und ein Teil der Silanole unverändert an der Oberfläche vorliegt. Die Si-OH -Streckschwingung ist in dieser Konfiguration in ihrer Frequenz bereits in die Ausgangslage (bei 102 meV) verschoben, besitzt aber lediglich die Hälfte der Intensität im Vergleich zur reinen H_2O dosierten Si-Oberfläche. Offenbar ist die Frequenzverschiebung und die Intensitätsentwicklung der $\nu(\text{Si-OH})$ -Bande kein gekoppelter Prozess, der bei der NH_3 -Adsorption bei tiefen Temperaturen auftritt. In wie weit sich das mit dem Adsorptionsprozess auf molekularer Ebene vereinen lässt konnte im Rahmen dieser Arbeit noch nicht geklärt werden.

Im Gegensatz zu Spektrum **(a)** in Abbildung 21 (bei 300 K) hebt sich im Bereich um 200 meV eindeutig ein Verlustpeak bei 191 meV von dem Untergrund ab, der der symmetrischen NH_2 -Biegeschwingung $\delta_s(\text{NH}_2)$ zugeordnet wird. Die gleichzeitig auftretende asymmetrische NH_2 -Streckschwingung $\nu_d(\text{NH}_2)$ bei 420 meV ist ein eindeutiges Zeichen für kovalent gebundenes NH_2 an Si-Dimeratomen. Eine Fragestellung von Rochet galt diesen Si-NH_2 -Gruppen, wobei geklärt werden sollte, inwieweit sich diese Gruppen schon bei 125 K bilden.

Ein Hinweis für diese Bildung bei tiefen Temperaturen und hohen Dosen gibt die linke Schulter des $\delta_s(\text{NH}_2)$ -Peaks (siehe Spektrum **(b)** bei 300 K), die sich auch im linken Ausläufer der höheren $\delta_d(\text{NH}_3)$ -Bande wiederfinden lässt. Eine eindeutige Zuordnung wird hier durch die Energieauflösung beschränkt. Dennoch kann zusammen mit dem ähnlichen Verlusten in Spektrum **(a)** (bei 2 L NH_3 -Dosis) die Existenz von Si-NH_2 sowohl bei 125 K, als auch bei 300 K vermutet werden. In der Dosierungsreihe (siehe Kapitel 4.5.2) wurde gezeigt, dass sich erst nach 10-facher Dosis eine nennenswerte Intensitätserhöhung von charakteristischen Peaks ergeben hat, wie sie auch hier zwischen Spektrum **(a)** und **(b)** zu sehen ist. Sind die bei 300 K beobachteten Si-NH_2 -Gruppen bereits während der Adsorption bei tiefen Temperaturen entstanden könnte es zwei Bildungswege geben:

Zum einen könnte NH_3 an freien *dangling-bonds* dissoziieren, wie in Kapitel 4.4 gesehen, oder es könnte die von Rochet vorgeschlagene Substitution von Monohydriden durch Si-NH_2 -Gruppen erfolgen. Die erste Variante kann mit den durchgeführten Messungen ausgeschlossen werden, da theoretisch die Dissoziationswahrscheinlichkeit stark von der Anzahl freier Si-Dimere abhängt [42]. Die Bedeckungsserie in Kapitel 4.5.2 bestätigte bereits, dass die Sättigungsbedeckung für die Protonen-Akzeptor-Bindungskonfiguration von einem NH_3 pro Si-Dimer (bei 125 K) schon bei einer Dosis von 0,6 L erreicht ist. Da die Oberfläche zuvor mit (H,OH) -Gruppen abgesättigt war, wäre eine Sättigung der charakteristischen Schwingungsbanden für Si-NH_2 zu erwarten. Stattdessen nimmt die $\delta_s(\text{NH}_2)$ -Bande bei 191 meV im gleichen Maße wie die angrenzende $\delta_d(\text{NH}_3)$ -Bande der molekularen Adsorption zu.

Dieser Effekt würde eher zu der von Rochet [37] vorgeschlagenen Substitution passen: Danach reagiert molekulares NH_3 mit einer Si-H -Gruppe wobei H_2 entsteht und die so neu geschaffene Bindungsstelle direkt von NH_2 besetzt wird. Dieser Effekt hätte zur Folge, dass sich die Konzentration der Si-H -Gruppen auf der Oberfläche reziprok zu der Si-NH_2 -Bedeckung verhält. Wie an den oberen Differenzspektrum der Abbildung 18 zu sehen ist, kann eine solche Reduzierung der $\nu(\text{Si-H})$ -Intensität nicht bestätigt werden, obwohl die $\delta_s(\text{NH}_2)$ intensiver wird.

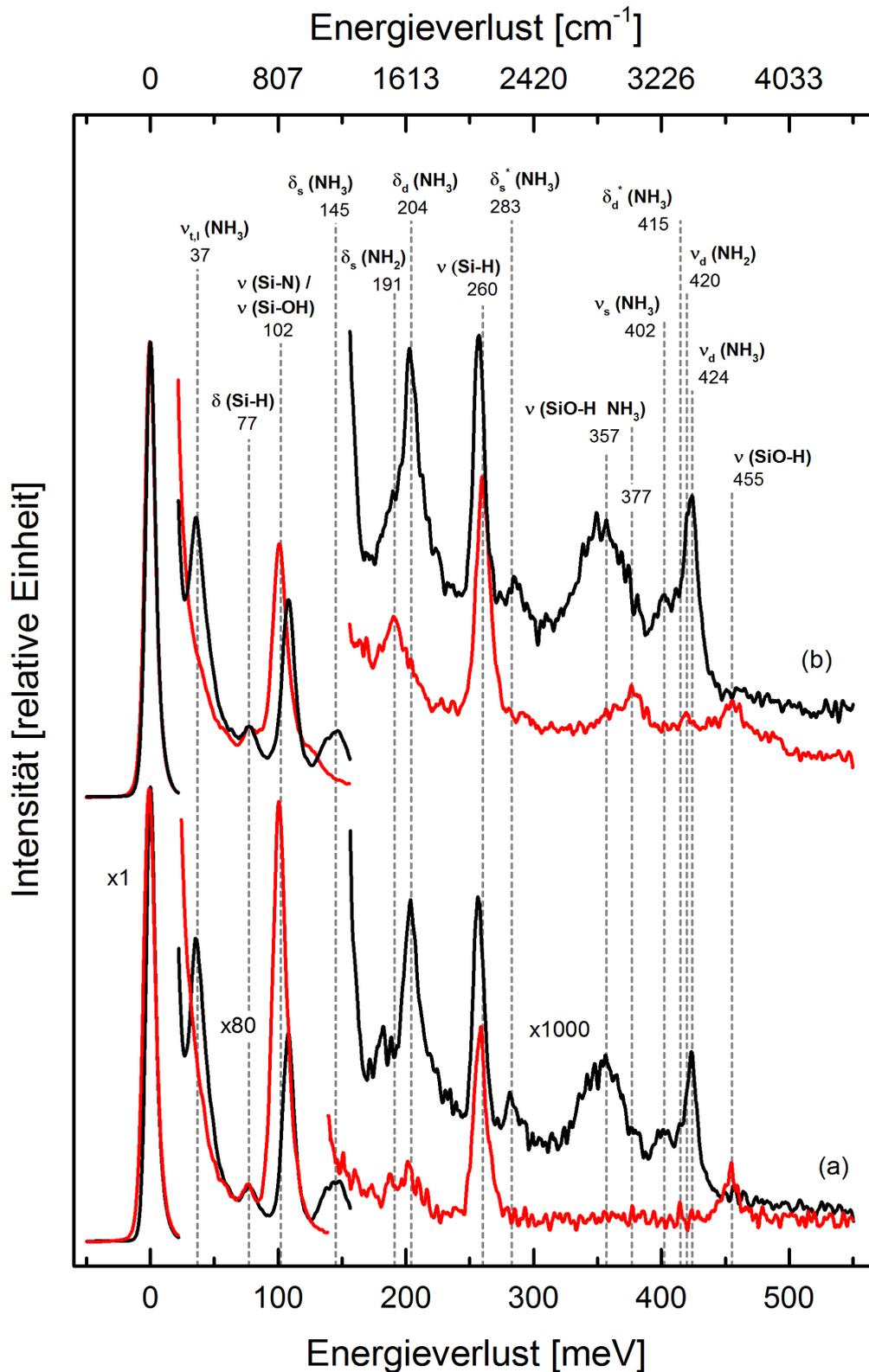


Abbildung 21: HR-EEL-Spektren zum Auftauverhalten des $\text{NH}_3/\text{Si}(001)/(\text{H,OH})$ -Systems bei 300 K in spekularer Messgeometrie 12 h nach Beendigung der Kühlung (rot) und mit den zugehörigen Referenzspektren im gekühlten Zustand (schwarz): (a) 2 L NH_3 & langsames Erwärmen über 12 h (b) 17 L NH_3 & beschleunigtes Erwärmen mit angeschlossener Druckluft - * $\hat{=}$ Oberschwingung

Neben allen Vermutungen zur Bildung von $\delta_s(\text{NH}_2)$ bei tiefen Temperaturen gibt es einen Effekt der noch nicht betrachtet wurde: Durch das beschleunigte Erwärmen der mit 17 L NH_3 dosierten Si(001)/(H,OH)-Oberfläche konnte es nicht vermieden werden, dass auch Gase desorbierten, die sich während der Dosierung bzw. Messung kontinuierlich auf dem gekühlten Manipulator abgeschieden haben. So stieg in diesem Fall der Druck kurzzeitig auf 1×10^{-5} mbar und blieb mehrere Minuten im 1×10^{-6} mbar bis 1×10^{-7} mbar Bereich. Dies entspricht einer Dosierung von mehreren Hundert Langmuir mit einem Gasgemisch von unbekanntem Stoffverhältnis. Es ist durchaus wahrscheinlich, dass der große Unterschied zwischen den HR-EEL-Spektren **(a)** und **(b)** (vgl. Abbildung 21) durch dieses Ereignis resultiert, da die Form von **(a)** mit langsamen und kontrollierten Erwärmen der Probe mehrfach reproduziert werden konnte.

Zusätzlich durchgeführte HR-EELS-Messreihen während der Erwärmung sollten es ermöglichen, den Desorptionsprozess zeitaufgelöst nachzuvollziehen. Es zeigte sich, dass die Intensität des elastischen Peaks während der Auftau-Phase kontinuierlich abnahm, was als Dejustierung des Elektronenstrahls durch z.B. desorbiertes NH_3 im Kathodensystem identifiziert wurde. Das Spektrometer musste vor jeder Messung sowohl mechanisch als auch elektrisch neu optimiert werden um den Intensitätsverlust auszugleichen, was jedoch im Rahmen dieser Bachelorarbeit nicht mehr möglich war.

5. Fazit

Zusammenfassend konnte das im Rahmen dieser Bachelorarbeit untersuchte System von NH_3 auf der wassergesättigten $\text{Si}(001):(2\times 1)$ -Oberfläche bereits vielseitig analysiert werden. HR-EELS-Untersuchungen zum Adsorptionsverhalten von NH_3 und die Auswertung der Spektren konnten unter anderem die eingangs erwähnten Fragestellungen (siehe Kapitel 1) größtenteils beantworten.

Um die eigentliche Untersuchung von $\text{NH}_3/\text{Si}(001)/(\text{H},\text{OH})$ wie bei der Arbeitsgruppe um Rochet [37] durchführen zu können, wurde das bestehende Kühlsystem neu vermessen. Dabei konnte eine Proben temperatur von $[125\pm 5]$ K während der Kühlung sichergestellt werden, die etwas unterhalb der von Rochet verwendeten Temperatur von 150 K liegt. Aus diesem Grund musste besonders auf H_2O - bzw. NH_3 -Eisbildung in den HR-EEL-Spektren geachtet werden, da diese bei <140 K bzw. <120 K einsetzt. Der experimentelle Aufbau wurde im Rahmen dieser Arbeit um ein Dosierungssystem für NH_3 erweitert, sodass die sicherheitstechnischen Auflagen beim Umgang mit dem Gefahrenstoff erfüllt werden konnten.

Die erste HR-EELS-Untersuchung galt der Ausgangsoberfläche $\text{Si}(001):(2\times 1)$, die als Referenz für weitere Messungen diente. Bei H_2O -Dosierung konnte wir eindeutig dessen dissoziative Adsorption zeigen, wie sie bereits in mehreren Studien beschrieben wurde (vgl. [40]). Nach der Kühlung auf 125 K zeigte sich keine Anzeichen für H_2O -Multilagen bzw. Eisschichten, wie sie bei diesen Temperatur z.B. durch Restgasadsorption auftreten können. Die von Rochet [37] erwartete Bildung von Wasser-Eis konnte damit eindeutig nicht bestätigt werden. Diese wichtige Erkenntnis bildete die Grundlage für die Zuordnung gemessener Energieverluste in Spektren des $\text{NH}_3/\text{Si}(001)/(\text{H},\text{OH})$.

Untersuchungen von NH_3 auf $\text{Si}(001):(2\times 1)$ bei 300 K bestätigten die von Fujisawa et al gemessenen Verlustbanden [18] und zeigten, dass NH_3 in gleicher Adsorptionsgeometrie bindet wie H_2O : An der Oberfläche dissoziiert es, wobei die Spaltprodukte die freien Bindungen der Silizium-Dimere sättigen. Die so entstehenden $\text{Si}-\text{NH}_2$ - und $\text{Si}-\text{H}$ -Gruppen sind stabil (kovalent) gebunden und es konnten die für $\text{Si}-\text{NH}_2$ charakteristische Energieverluste $\delta_s(\text{NH}_2)/\nu_d(\text{NH}_2)$ bei 191 meV / 420 meV zugeordnet werden. Diese ermöglichten uns in weiteren Messungen des $\text{NH}_3/\text{Si}(001)/(\text{H},\text{OH})$ -Systems auf die Existenz von $\text{Si}-\text{NH}_2$ an der Oberfläche rückzuschließen.

Durch die spektroskopische Untersuchung von $\text{NH}_3/\text{Si}(001)/(\text{H},\text{OH})$ bei 125 K; konnte die bereits bekannte Bildung einer Proton-Akzeptor H-Bindung an Oberflächen-Si-OH (Silanolen) (vgl. [7], [33]) bestätigt werden, wobei Anzeichen für komplexere Geometrien der Wasserstoffbrückenbildung gefunden wurde. Dies ist in Einklang mit der Studie von Rochet [37], nach der auch doppelt gebundene NH_3 möglich sind. Die charakteristische Rotverschiebung der OH-Streckschwingung $\nu(\text{SiO}-\text{H})$ von um 90 meV bei 125 K bzw. 70 meV bei 300 K konnte als eindeutige Zeichen für die *Proton-Akzeptor*-Bindungsvariante als dominante Spezies gefunden werden (vgl. [44]). Acht von zwölf Energieverlustpeaks, die in den Spektren auftraten, konnten eindeutig Schwingungen von molekular adsorbiertem NH_3 zugeordnet werden, wobei es eine sehr gute Übereinstimmung zu Literaturwerten gab. Die Ausnahme stellte ein Energieverlust bei 37 meV dar, der bisher in keiner Literatur zu ähnlichen Studien gefunden werden konnte. Allgemein konnten neben den dominanten Verlustbanden schwach gebundener NH_3 -Moleküle auch Anzeichen von dissoziiertem NH_3 bei 125 K finden (siehe unten). Eine Protonierung von NH_3 und die damit resultierende Entstehung von $\text{SiO} \cdot \text{NH}_4$ -Gruppen konnte definitiv in keinem der HR-EEL-Spektren beobachtet werden.

Mit Hilfe von off-spekular Messungen bei 125 K konnten die Dipoleigenschaften der auftretenden Schwingungsbanden identifiziert werden. Es stellte sich heraus, dass alle so gefundenen Dipolaktivitäten mit den Schwingungssymmetrien der zuvor zugeordneten Energieverluste des $\text{NH}_3/\text{Si}(001)/(\text{H},\text{OH})$ -Systems sehr gut übereinstimmten.

Es konnte zudem mit einer Dosierungsserien von NH_3 auf $\text{Si}(001)/(\text{H},\text{OH})$ bei tiefen Temperaturen gezeigt werden, dass sich die Oberfläche schon bei einer Dosis von 0,4 L nahezu in einem gesättigten Zustand befindet, in dem sich die Bindungskonfigurationen nicht weiter ändern. Bei einer Dosis von 17 L traten kleine Intensitätserhöhungen in den Verlustbanden von molekular adsorbiertem NH_3 und dissoziiertem NH_3 auf. Zusammen mit dem ebenfalls erhöhtem Untergrund könnte dieses Verhalten ein Hinweis darauf sein, dass NH_3 zuerst über mehrere H-Bindungen adsorbiert (vgl. [37]) und bei höherem Teilchenfluss ein größerer Teil einzeln molekular Silanole binden. Die fehlende Verschiebung der bedeckungssensitive $\nu(\text{SiO}-\text{H} \cdot \text{NH}_3)$ -Bande war ein deutliches Zeichen dafür, dass relativ wenig freie Silanole während der zusätzlichen Dosierung gesättigt wurden, was wiederum auch für eine bereits NH_3 -gesättigte Oberfläche spricht. Des weiteren fanden sich keine eindeutigen Anzeichen für eine Substitution von $\text{Si}-\text{H}$ durch $\text{Si}-\text{NH}_2$. Zusammengefasst zeigten die Beobachtungen die nachträglich, vereinzelt Besetzung von Bindungsplätze NH_3 , sodass die elektronische Struktur der Oberfläche im gleichen Zug komplexer wurde. NH_3 -Eisbildung wurde jedoch in keiner Messung beobachtet, was die Aussagekraft der zuvor aufgenommenen $\text{NH}_3/\text{Si}(001)/(\text{H},\text{OH})$ -Spektren deutlich erhöht.

Erste Ergebnisse zum Auftauverhalten konnten gesammelt werden und es stellte sich heraus, dass sich abhängig von Dosierung und Temperaturanstieg unterschiedliche Oberflächenkonfigurationen bilden: Bei langsamen Erwärmen der $\text{NH}_3/\text{Si}(001)/(\text{H},\text{OH})$ -Oberfläche und geringer NH_3 -Dosis, die aber die Oberfläche im Wesentlichen sättigt, desorbierte das molekulare NH_3 und die reine $\text{Si}(001)/(\text{H},\text{OH})$ blieb zurück, wodurch die schwache Wasserstoffbrückenbindung des NH_3 an Oberflächen-Silanolen bestätigt wurde. Zusätzlich wurden Anzeichen für adsorbierte $\text{Si}-\text{NH}_2$ bei 300 K gefunden. Durch beschleunigtes Erwärmen einer zuvor hoch NH_3 -dosierten $\text{Si}(001)/(\text{H},\text{OH})$ -Oberfläche entstand ein charakteristisches HR-Spektrum bei 300 K, in der vor allem die Koexistenz von dissoziiertem und molekularem NH_3 auffiel. Es konnte in dieser Arbeit noch nicht geklärt werden, ob diese Adsorbatkonfiguration aus der Restgasadsorption von NH_3 bei Raumtemperatur resultiert, oder auf der Bildung von stabilen $\text{Si}-\text{NH}_2$ - bzw. $\text{Si}-\text{OH} \cdot \text{NH}_3$ -Gruppen bei 125 K beruht. Restgasadsorption ist hierbei ein nicht zu vernachlässigender Effekt, der auch bei der Präparation einer reinen $\text{Si}(001)/(\text{H},\text{OH})$ -Oberfläche aufgetreten ist.

Die von Rochet [37] vermutete Substitution von H-Atomen der $\text{Si}-\text{H}$ -Gruppe durch NH_2 auf molekularem NH_3 konnte nicht direkt überprüft werden. Der folglich zu prüfende Intensitätsverlauf der $\nu(\text{Si}-\text{H})$ -Bande konnte aus technischen Gründen nicht zeitlich aufgelöst werden, da das Spektrometer empfindlich auf die Menge des desorbierenden NH_3 während des Erwärmens reagierte. Eine generelle Aussage über den Verlauf der Desorption ist somit nicht möglich. Spektren bei gleichen Bedingungen waren jedoch reproduzierbar, sodass weiterführende Messungen die noch offen gebliebenen Fragen beantworten können.

6. Ausblick

Die schwingungsspektroskopischen Eigenschaften des $\text{NH}_3/\text{Si}(001)/(\text{H},\text{OH})$ -Systems konnten im Rahmen dieser Arbeit nur teilweise analysiert werden, da NH_3 ein nicht triviales Adsorptionsverhalten zeigte. Somit gibt es mehrere Möglichkeiten für zukünftige HR-EELS-Untersuchungen:

Beginnend mit der Zuordnung der Schwingungsbanden, die in dieser Arbeit nicht vollständig geklärt werden konnte, würden Isotopenmessungen zur eindeutigen Identifizierungen beitragen. Durch die Substitution von Wasserstoffatomen der Adsorbate durch Deuterium D verkleinern sich alle charakteristischen Frequenzen für D_2O bzw. ND_3 um den Faktor $\sqrt{2}$ und es wäre theoretisch möglich die nah beieinander liegende Verlustbanden zu trennen.

Für das vollständige Verständnis der Ad- und Desorptionsprozesse ist eine Fortsetzung der in dieser Arbeit begonnenen Dosierungsreihe von Nöten. Durch eine genauere und feinschrittigere Dosierung im Bereich $< 0,3$ L könnten Adsorptionsschritte nicht nur über die Bandenintensität, sondern auch über die Rotverschiebung der Silanol-Streckschwingung $\nu(\text{SiO}-\text{H})$ im Energieverlustspektrum verfolgt werden. Diese charakteristische Frequenzverschiebung ist gleichzeitig für die spektroskopische Untersuchung von Abkühl- und Auftauprozessen der $\text{NH}_3/\text{Si}(001)/(\text{H},\text{OH})$ -Oberfläche interessant, da sie auch stark temperaturabhängig ist. In einer Messreihe während der Erwärmung könnte die Bandenverschiebung verschiedenen Proben Temperaturen zugeordnet werden, um die energetische Lage extrapolieren zu können.

Durch off-spekular-Messungen mit kleineren Winkelabstufungen kann die hier nur grob skizzierte Dipolaktivität einzelner Schwingungen genauer bestimmt werden. Interessant ist dabei vor allem den starken Dipolcharakter des Verlusts bei 37 meV zu überprüfen, da diese Schwingungsmode charakteristisch für das $\text{NH}_3/\text{Si}(001)/(\text{H},\text{OH})$ -System zu sein scheint, aber noch nicht eindeutig zugeordnet werden konnte.

Allgemein sollte geklärt werden, inwieweit zugunsten des Signal-Rausch-Verhältnisses auf eine gute Energieauflösung verzichtet werden kann. Bei einer höheren Countrate ließe sich in Dosierungsreihen eventuell die Bildung von $\text{Si}-\text{NH}_2$ bei tiefen Temperaturen feststellen.

Eine kritischer Parameter war in allen Messungen die Temperatur der Probe, die sich mit der vorhandenen Kühlvorrichtung nur grob einstellen und nicht direkt überprüfen lies. Durch eine zusätzliche (indirekte) Heizung könnte eine stabile Temperatur für Präparation bzw. Messung gewährleistet werden, um gezielt die Desorption von schwach gebundenen NH_3 -Molekülen zu verfolgen. So wäre es sogar möglich Spektren während des Heizens in der Messkammer aufzunehmen, da man über die Temperatur die Desorption kontrollieren und das empfindliche Spektrometer vor abrupten Druckschwankungen schützen kann.

Wie gezeigt werden konnte bietet das relativ komplexe Adsorptionsverhalten noch viel Analysebedarf und bleibt somit - auch im Hinblick auf die ursprüngliche Untersuchung der Silanol-Azidität - zukünftig für die Grundlagenforschung interessant.

Literaturverzeichnis

- [1] MKS Gas Analyses. *Cracking Patterns and Ionisation Energies*. URL: http://www.henniker-scientific.com/index.php/component/joomdoc/doc_download/84-rga-cracking-pattern-and-ionisation-energy-data (besucht am 13.09.2015).
- [2] L. Andersohn und U. Koehler. "In situ-observation of water-adsorption on Si(001) with STM". In: *Surface Science* 284 (1993), S. 77.
- [3] Martin Baumgarten, Chen Li, Feng Xinliang und Klaus Muellen. *Organische Halbleiter fuer die Elektronik*. Mainz: Max-Planck-Institut fuer Polymerforschung, 2008.
- [4] Carsten Benndorf und Theodore E. Madey. "Adsorption and orientation of NH₃ on Ru(001)". In: *Surface Science* 135.1 (Dez. 1983), S. 164–183.
- [5] T. Bitzer, N.V. Richardson und D.J. Schiffrin. "The adsorption of alcohols on hydroxylated Si(100)-2x1". In: *Surface Science* 382.1 (Juni 1997), S. L686–L689.
- [6] F. Bozso und Ph. Avouris. "Reaction of Si(100) with NH₃ : Rate-Limiting Steps and Reactivity Enhancement via Electronic Excitation". In: *Physical Review Letters* 57.9 (1. Sep. 1986), S. 1185–1188.
- [7] N. W. Cant und L. H. Little. "An infrared study of the adsorption of ammonia on porous vycor glass". In: *Canadian Journal of Chemistry* 42.4 (Apr. 1964), S. 802–809.
- [8] S. Carniato, J.-J. Gallet, F. Rochet, G. Dufour, F. Bournel, S. Rangan, A. Verdini und L. Floreano. "Characterization of hydroxyl groups on water-reacted Si (001)-2x1 using synchrotron radiation O 1 s core-level spectroscopies and core-excited state density-functional calculations". In: *Physical Review B* 76.8 (14. Aug. 2007), S. 085321.
- [9] D. J. Chadi. "Atomic and Electronic Structures of Reconstructed Si(100) Surfaces". In: *Physical Review Letters* 43.1 (2. Juli 1979), S. 43–47.
- [10] H. R. Christen und G. Meyer. *Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie*. Salle, 1997.
- [11] Opti Naguan Chung, Hanchul Kim, Sukmin Chung und Ja-Yong Koo. "Multiple adsorption configurations of NH₃ molecules on the Si(001) surface". In: *Physical Review B* 73.3 (5. Jan. 2006), S. 033303.
- [12] Bartolomeo Civalleri und Piero Ugliengo. "First Principles Calculations of the Adsorption of NH₃ on a Periodic Model of the Silica Surface". In: *The Journal of Physical Chemistry B* 104.40 (Okt. 2000), S. 9491–9499.
- [13] W. Demtroeder. *Molekuelphysik: Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden*. De Gruyter, 2013.
- [14] A. C. Dillon. "Ammonia decomposition on silicon surfaces studied using transmission Fourier transform infrared spectroscopy". In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 9.4 (Juli 1991), S. 2222.
- [15] G. Ertl und J. Kueppers. *Low energy electrons and surface chemistry*. 2nd, completely rev. ed. Weinheim, Federal Republic of Germany ; Deerfield Beach, FL, USA: VCH, 1985.
- [16] Eyal Fattal, Michelle R. Radeke, Gregg Reynolds und Emily A. Carter. "Ab Initio Structure and Energetics for the Molecular and Dissociative Adsorption of NH₃". In: *The Journal of Physical Chemistry B* 101.43 (Okt. 1997), S. 8658–8661.

- [17] M. Folman und D. J. C. Yates. "Infrared Studies of Physically Adsorbed Polar Molecules and of the Surface of a Silica Adsorbent Containing Hydroxyl Groups". In: *The Journal of Physical Chemistry* 63.2 (Feb. 1959), S. 183–187.
- [18] M. Fujisawa, Y. Taguchi, Y. Kuwahara, M. Onchi und M. Nishijima. "Electron-energy-loss spectra of the Si(100)-2x1 surface exposed to NH₃". In: *Physical Review B* 39.17 (15. Juni 1989), S. 12918–12920.
- [19] R. A. Funke. "Rastertunnelmikroskopie-Untersuchungen der Adsorption organischer Moleküle auf der Si(100)-2x1 Oberfläche". Diplomarbeit. Bochum: RUB, 2004.
- [20] J.-J. Gallet, F. Bournel, F. Rochet, U. Koehler, S. Kubsky, M.G. Silly, F. Sirotti und D. Pierucci. "Isolated Silicon Dangling Bonds on a Water-Saturated n^+ -Doped Si(001)-2x1 Surface: An XPS and STM Study". In: *The Journal of Physical Chemistry C* 115.15 (21. Apr. 2011), S. 7686–7693.
- [21] John L. Gland, Brett A. Sexton und Gary E. Mitchell. "Ammonia adsorption on the Ag(110) surface". In: *Surface Science* 115.3 (März 1982), S. 623–632.
- [22] Martin Henzler und Wolfgang Goepel. *Oberflächenphysik des Festkörpers. 2.*, durchges. Aufl. Teubner-Studienbücher Physik. Stuttgart: Teubner, 1994.
- [23] H. Ibach und S. Lehwald. "The bonding of water molecules to platinum surfaces". In: *Surface Science* 91.1 (Jan. 1980), S. 187–197.
- [24] H Ibach und D. L Mills. *Electron energy loss spectroscopy and surface vibrations*. Academic Press, 1982.
- [25] H. Ibach, H. Wagner und D. Bruchmann. "Dissociative chemisorption of H₂O on Si(100) and Si(111) - a vibrational study". In: *Solid State Communications* 42.6 (Mai 1982), S. 457–459.
- [26] Harald Ibach. *Electron Spectroscopy for Surface Analysis*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1977.
- [27] D. G. Kilday, G. Margaritondo, D. J. Frankel, J. Anderson und G. J. Lapeyre. "High-resolution electron-energy-loss study of NH₃ adsorption on Si(111)-2x1 at room temperature". In: *Physical Review B* 35.17 (15. Juni 1987), S. 9364–9367.
- [28] Charles Kittel und Siegfried Hunklinger. *Einführung in die Festkörperphysik. 14.*, ueberarb. und erw. Aufl. Muenchen: Oldenbourg, 2006.
- [29] Miriam Lange. "Untersuchung der Adsorption und Reaktion von Molekülen auf Si(001) mit Hilfe der Elektronenenergieverlustspektroskopie". Bachelorarbeit. Bochum: RUB, 2009.
- [30] H. P. Latscha und H. A. Klein. *Anorganische Chemie: Chemie-Basiswissen I*. Springer-Verlag, 9. März 2013.
- [31] D. Laumann. "Elektronenenergieverlustspektroskopie und Rastertunnelmikroskopie an adsorbierten Molekülen auf Elementhalbleitern". Masterarbeit. Bochum: RUB, 2013.
- [32] C. Mathieu u. a. "Nitrogen 1 s NEXAFS and XPS spectroscopy of NH₃-saturated Si(001)-2x1 : Theoretical predictions and experimental observations at 300 K". In: *Physical Review B* 79.20 (21. Mai 2009), S. 205317.
- [33] Cherry Ann Murray und Thomas J. Greytak. "Raman scattering from ammonia adsorbed on the amorphous silica surface". In: *The Journal of Chemical Physics* 71.8 (1979), S. 3355.

- [34] Hirohito Ogasawara, Noriko Horimoto und Maki Kawai. "Ammonia adsorption by hydrogen bond on ice and its solvation". In: *The Journal of Chemical Physics* 112.19 (2000), S. 8229.
- [35] J H G Owen. "Competing interactions in molecular adsorption: NH₃ on Si(001)". In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 21.44 (4. Nov. 2009), S. 443001.
- [36] J. von Pock. "Inbetriebnahme eines hochauflösenden Elektronenenergieverlustspektrometers". Bachelorarbeit. Bochum: RUB, 2008.
- [37] Francois Rochet. "Arbeitstitel: Interaction of ammonia with hydroxyl groups on water-reacted Si(001)-2x1 at 150 K: experimental and theoretical core-electron spectroscopy studies". In: *Noch nicht veröffentlicht* (2015).
- [38] J. A. Schaefer. "Adsorption of H, O, and H₂O at Si(100) and Si(111) surfaces in the monolayer range: A combined EELS, LEED, and XPS study". In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 2.3 (1984), S. 359.
- [39] J. A. Schaefer. "Water adsorption on cleaved silicon surfaces". In: *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 3.3 (Mai 1985), S. 1443.
- [40] J.A. Schaefer, D. Frankel, F. Stucki, W. Goepel und G.J. Lapeyre. "Chemical shifts of Si-H stretching frequencies at Si(100) surfaces pre-exposed to oxygen in the submonolayer range". In: *Surface Science Letters* 139.2 (Apr. 1984), S. L209–L218.
- [41] N. Takagi, S. Shimonaka, T. Aruga und M. Nishijima. "Surface phonons of the Si (001)-2x1 surface". In: *Physical Review B* 60.15 (15. Okt. 1999), S. 10919–10925.
- [42] P.A. Taylor, R.M. Wallace, W.J. Choyke, M.J. Dresser und J.T. Yates. "The dissociative adsorption of ammonia on Si(100)". In: *Surface Science* 215.1 (Mai 1989), S. L286–L292.
- [43] A.A. Tsyganenko, E.N. Storozheva, O.V. Manoilova, T. Lesage, M. Daturi und J.-C. Lavalley. "Broensted acidity of silica silanol groups induced by adsorption of acids". English. In: *Catalysis Letters* 70.3-4 (2000), S. 159–163.
- [44] P. Ugliengo, V.R. Saunders und E. Garrone. "Silanol as a model for the free hydroxyl of amorphous silica: Ab initio calculations of the interaction with ammonia". In: *Surface Science* 224.1 (Dez. 1989), S. 498–514.
- [45] Yuniarto Widjaja, Michael M. Mysinger und Charles B. Musgrave. "Ab Initio Study of Adsorption and Decomposition of NH₃ on Si(100)-2x1". In: *Journal of Physical Chemistry B* 104.11 (März 2000), S. 2527–2533.
- [46] Robert A. Wolkow. "Direct observation of an increase in buckled dimers on Si(001) at low temperature". In: *Physical Review Letters* 68.17 (27. Apr. 1992), S. 2636–2639.
- [47] Man Xu, Dingfang Liu und Heather C. Allen. "Ethylenediamine at Air/Liquid and Air/Silica Interfaces: Protonation Versus Hydrogen Bonding Investigated by Sum Frequency Generation Spectroscopy". In: *Environmental Science & Technology* 40.5 (März 2006), S. 1566–1572.
- [48] J Yoshinobu. "Physical properties and chemical reactivity of the buckled dimer on Si(100)". In: *Progress in Surface Science* 77.1 (Nov. 2004), S. 37–70.

A. Anhang

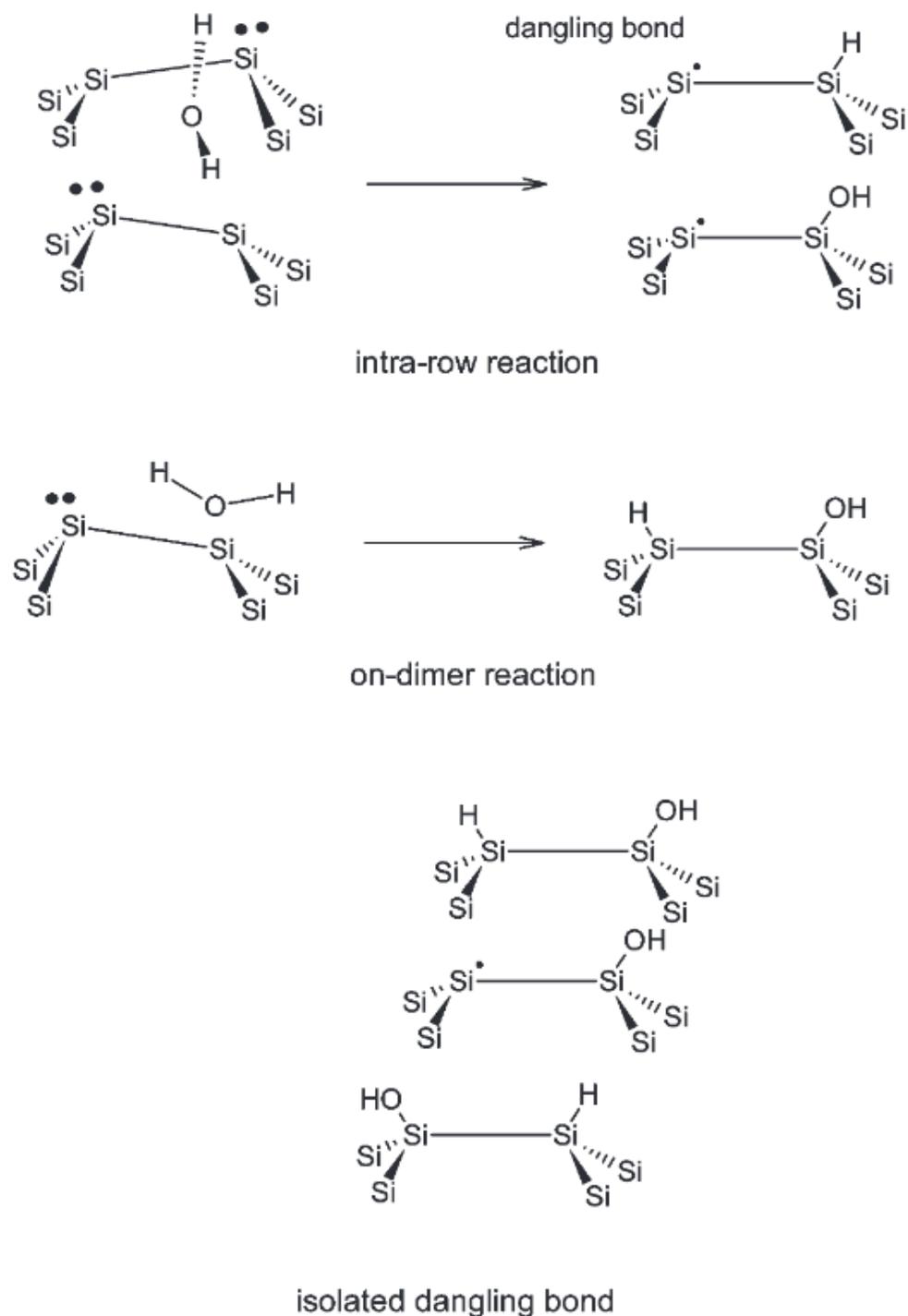


Abbildung 22: Schematische Darstellung der möglichen Adsorptionsmöglichkeiten von H_2O auf der $\text{Si}(001)$ -Oberfläche nach [20] - Durchgezogene Linien deuten kovalente Bindungen zwischen den Atomen an; die ausgefüllten Punkte freie Elektronen. Schwarze bzw. gestreiften Dreiecke zeigen die räumliche Orientierung der Bindung.

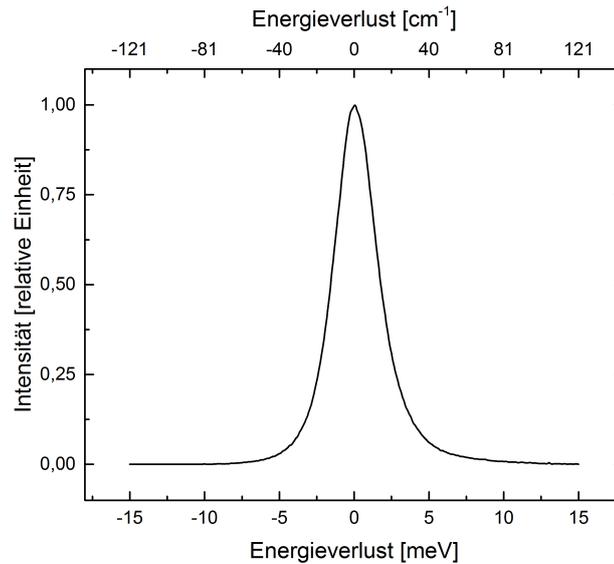


Abbildung 23: HR-Spektrum des Elektronenstrahls in der direkten Messgeometrie: Die Energieauflösung ΔE des Spektrometers beträgt 3,3 meV bei einem Strom von 28 pA

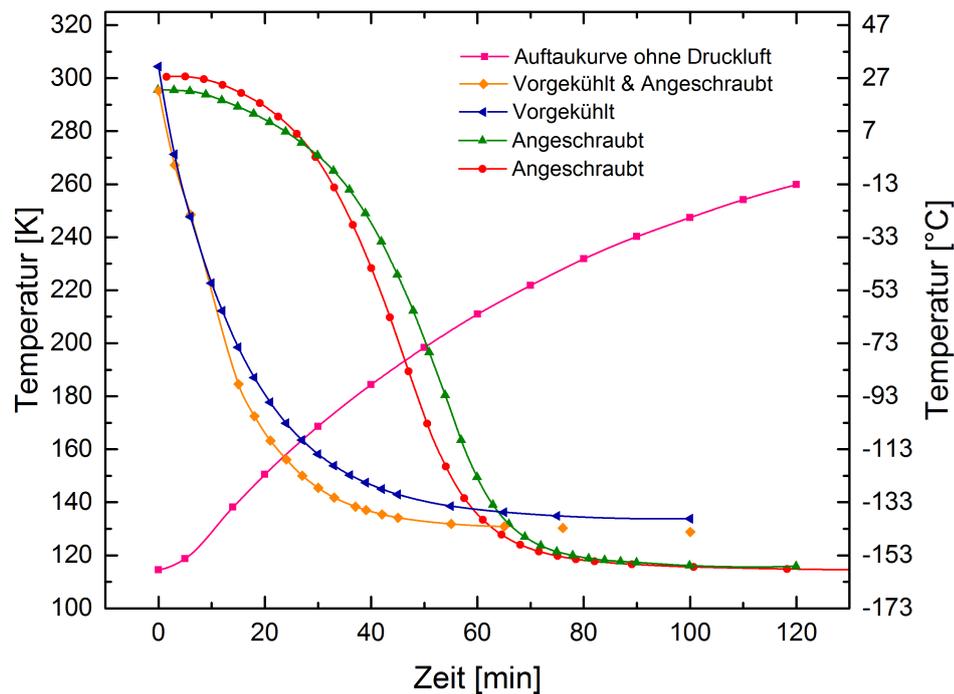


Abbildung 24: Aufgenommene Temperaturkurven während der Kühlung mit 5 Liter Flüssigstickstoff im Reservoir in verschiedenen Konfigurationen: Der Probenhalter konnte in den vorgekühlten EELS-Manipulatorkopf eingesetzt, oder gleichzeitig mit herunterkühlen. Durch zusätzliche Befestigung („anschrauben“) des Probenhalters sollte sich die thermische Leitfähigkeit erhöhen. Eine Auftaukurve zeigt den Temperaturverlauf bei abgeschalteter Kühlung.

CY670 Series Silicon Diode Standard Curve CY670

Technical Data

M-4446/0307

Standard Curve CY670								
Measurement Current = 10 μ A \pm 0.05%								
T (K)	Voltage (V)	dV/dT (mV/K)	T (K)	Voltage (V)	dV/dT (mV/K)	T (K)	Voltage (V)	dV/dT (mV/K)
1.20	1.646540	-9.87	18.00	1.228300	-15.25	125.00	0.939242	-1.96
1.40	1.644290	-12.49	18.50	1.220700	-15.18	130.00	0.929390	-1.98
1.60	1.641570	-14.79	19.00	1.213110	-15.20	135.00	0.919446	-2.00
1.80	1.638370	-17.15	19.50	1.205480	-15.34	140.00	0.909416	-2.01
2.00	1.634720	-19.30	20.00	1.197748	-15.63	145.00	0.899304	-2.03
2.20	1.630670	-21.14	21.00	1.181548	-16.98	150.00	0.889114	-2.05
2.40	1.626290	-22.61	22.00	1.162797	-21.11	155.00	0.878851	-2.06
2.60	1.621660	-23.63	23.00	1.140817	-20.77	160.00	0.868518	-2.07
2.80	1.616870	-24.16	24.00	1.125923	-9.42	165.00	0.858120	-2.09
3.00	1.612000	-24.67	25.00	1.119448	-4.60	170.00	0.847659	-2.10
3.20	1.606970	-25.63	26.00	1.115658	-3.19	175.00	0.837138	-2.11
3.40	1.601730	-26.80	27.00	1.112810	-2.58	180.00	0.826560	-2.12
3.60	1.596260	-27.91	28.00	1.110421	-2.25	185.00	0.815928	-2.13
3.80	1.590570	-28.99	29.00	1.108281	-2.08	190.00	0.805242	-2.14
4.00	1.584650	-30.21	30.00	1.106244	-1.96	195.00	0.794505	-2.15
4.20	1.578480	-31.59	31.00	1.104324	-1.88	200.00	0.783720	-2.16
4.40	1.572020	-32.91	32.00	1.102476	-1.82	210.00	0.762007	-2.18
4.60	1.565330	-33.97	33.00	1.100681	-1.77	220.00	0.740115	-2.20
4.80	1.558450	-34.74	34.00	1.098930	-1.73	230.00	0.718054	-2.21
5.00	1.551450	-35.25	35.00	1.097216	-1.70	240.00	0.695834	-2.23
5.20	1.544360	-35.60	36.00	1.095534	-1.67	250.00	0.673462	-2.24
5.40	1.537210	-35.92	37.00	1.093878	-1.64	260.00	0.650949	-2.26
5.60	1.530000	-36.22	38.00	1.092244	-1.62	270.00	0.628302	2.27
5.80	1.522730	-36.48	39.00	1.090627	-1.61	273.15	0.621141	-2.28
6.00	1.515410	-36.71	40.00	1.089024	-1.60	280.00	0.605528	-2.28
6.50	1.496980	-36.86	42.00	1.085842	-1.59	290.00	0.582837	-2.29
7.00	1.478680	-36.21	44.00	1.082669	-1.59	300.00	0.559630	2.30
7.50	1.460860	-35.00	46.00	1.079492	-1.59	305.00	0.548102	-2.31
8.00	1.443740	-33.42	48.00	1.076303	-1.60	310.00	0.536542	-2.31
8.50	1.427470	-31.67	50.00	1.073099	-1.61	320.00	0.513361	-2.32
9.00	1.412070	-29.95	52.00	1.069881	-1.61	330.00	0.490106	-2.33
9.50	1.397510	-28.31	54.00	1.066650	-1.62	340.00	0.466760	-2.34
10.00	1.383730	-26.84	56.00	1.063403	-1.63	350.00	0.443371	-2.34
10.50	1.370650	-25.51	58.00	1.060141	-1.64	360.00	0.419960	-2.34
11.00	1.358200	-24.31	60.00	1.056862	-1.64	370.00	0.396503	-2.35
11.50	1.346320	-23.20	65.00	1.048584	-1.67	380.00	0.373002	-2.35
12.00	1.334990	-22.15	70.00	1.040183	-1.69	390.00	0.349453	-2.36
12.50	1.324160	-21.17	75.00	1.031651	-1.72	400.00	0.325839	-2.36
13.00	1.313810	-20.25	77.35	1.027594	-1.73	410.00	0.302161	-2.37
13.50	1.303900	-19.41	80.00	1.022984	-1.75	420.00	0.278416	-2.38
14.00	1.294390	-18.63	85.00	1.014181	-1.77	430.00	0.254592	-2.39
14.50	1.285260	-17.92	90.00	1.005244	-1.80	440.00	0.230697	-2.39
15.00	1.276450	-17.31	95.00	0.996174	-1.83	450.00	0.206758	-2.39
15.50	1.267940	-16.77	100.00	0.986974	-1.85	460.00	0.182832	-2.39
16.00	1.259670	-16.31	105.00	0.977650	-1.88	470.00	0.159010	-2.37
16.50	1.251610	-15.94	110.00	0.968209	-1.90	480.00	0.135480	-2.33
17.00	1.243720	-15.64	115.00	0.958657	-1.92	490.00	0.112553	-2.25
17.50	1.235960	-15.41	120.00	0.949000	-1.94	500.00	0.090681	-2.12

Abbildung 25: Umrechnungstabelle des Herstellers Cryoandmore für die verwendete Thermodiode

Die Temperatur T_{mess} [K] wurde nach der folgenden Formel aus der gemessenen Spannung U_{mess} [mV] berechnet

$$T_{mess} = T_{max} + \frac{\Delta U}{(dV/dT)} = T_{max} + \frac{U_{mess} - U_{max}}{(dV/dT)}$$

wobei U_{max} die nächst kleinere Spannung in der Tabelle und T_{max} die danach korrespondierende Temperatur ist. (dV/dT) ist als Näherung der Mittelwert des entsprechenden Temperaturintervalls zu ΔU .

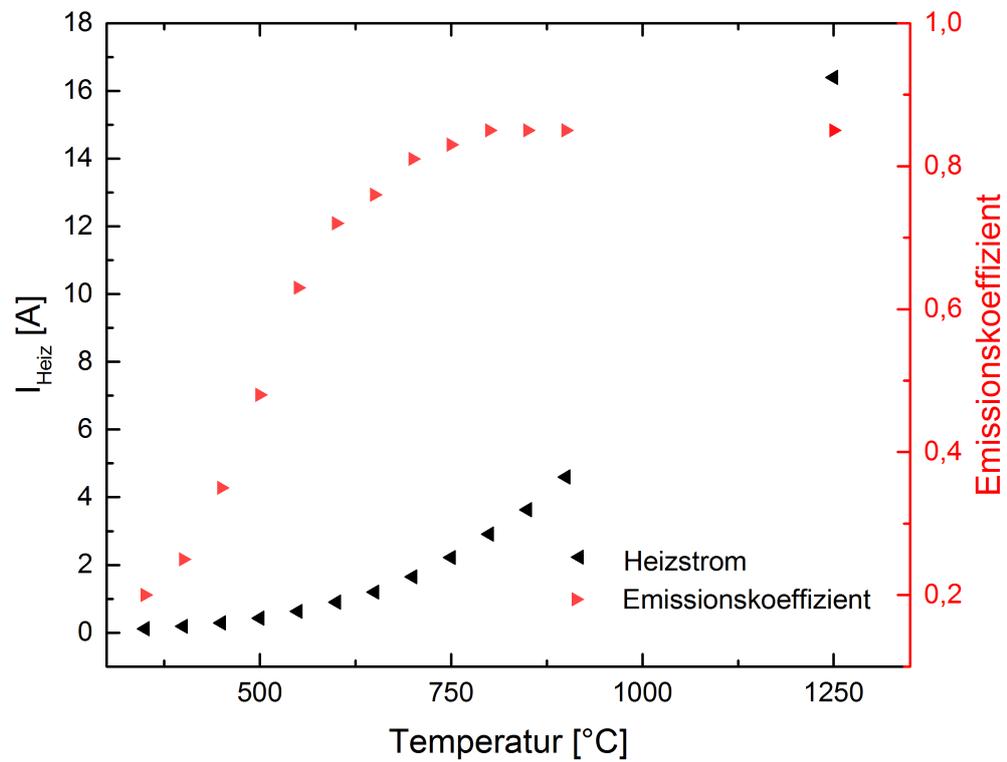


Abbildung 26: Temperaturmessung einer undotierten $[7 \times 12]$ mm Si(001)-Probe (hochohmig $> 1000 \Omega\text{cm}$) in Abhängigkeit des Heizstroms I_{Heiz} (schwarz) mit eingestellten Emissionskoeffizienten ϵ nach arbeitsgruppeninterne Messungen (rot)

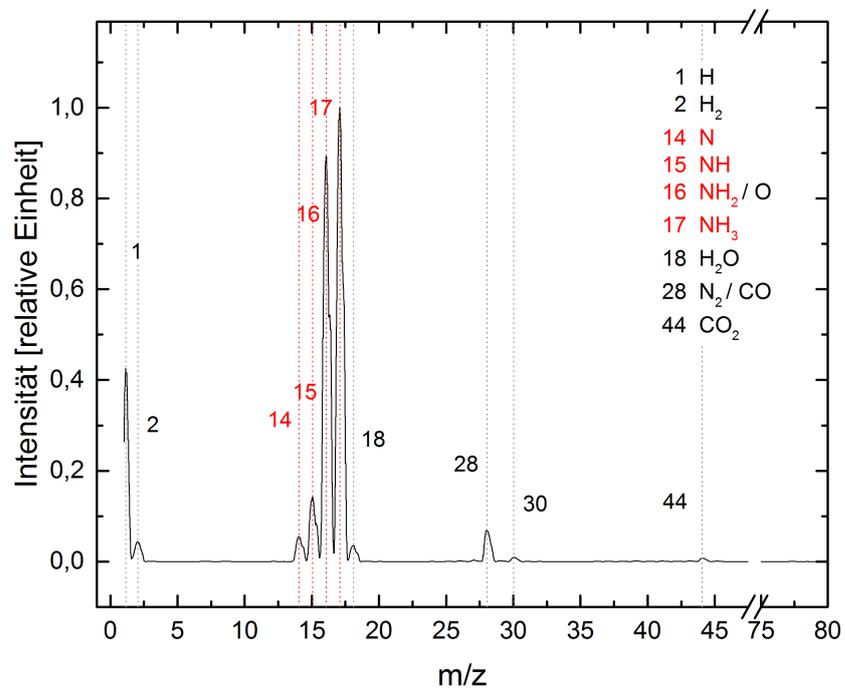
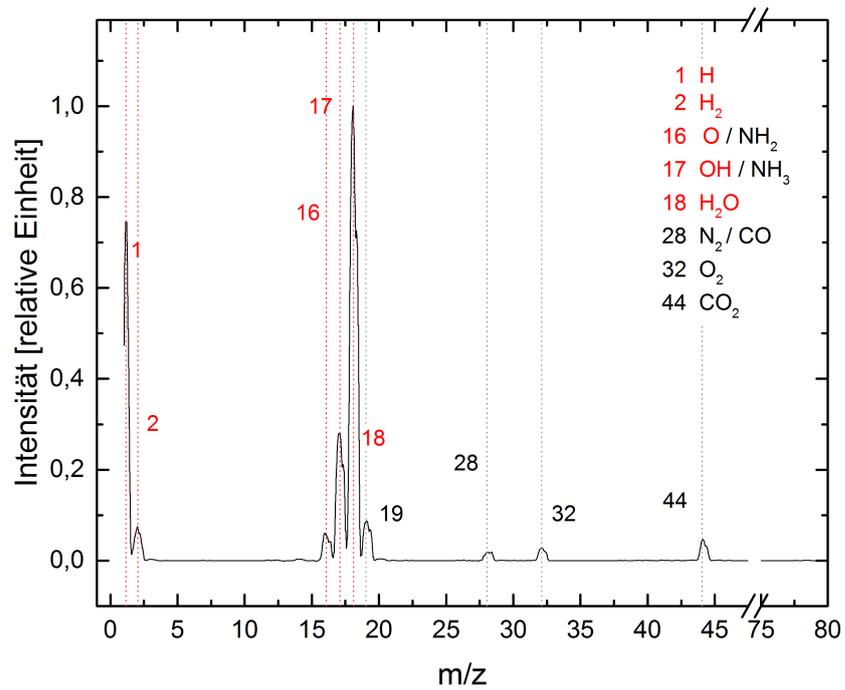
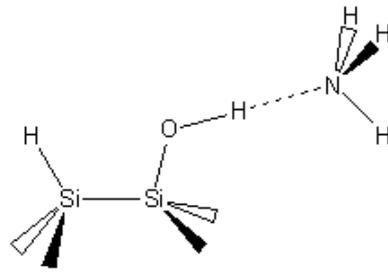
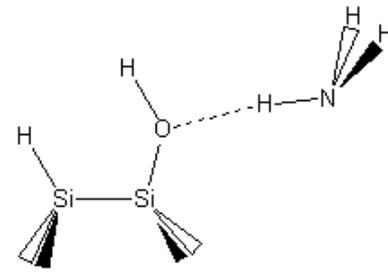


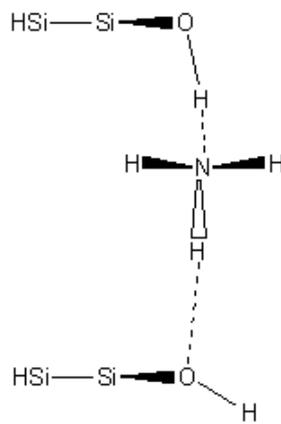
Abbildung 27: Unkorrigierte Massen(differenz)spektren von H_2O (**oben**) und NH_3 (**unten**) bei einem Druck von $p_k = 5 \times 10^{-8}$ mbar nach Abzug des Restgashintergrundes und Normierung auf das Intensitätsmaximum: In rot sind Literaturangaben der jeweiligen Fragmente nach [1] angegeben



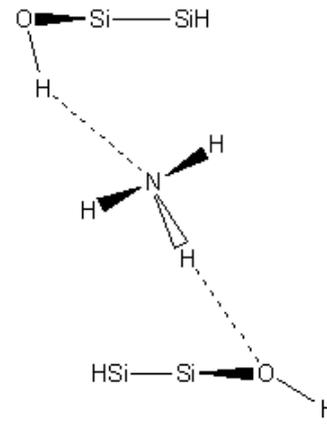
isolated OH / acceptor ammonia



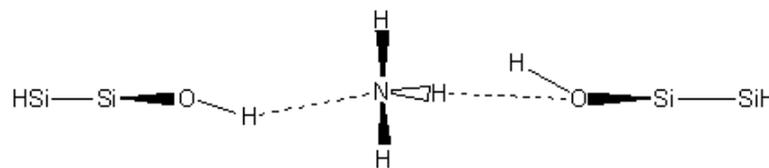
isolated OH / donor ammonia



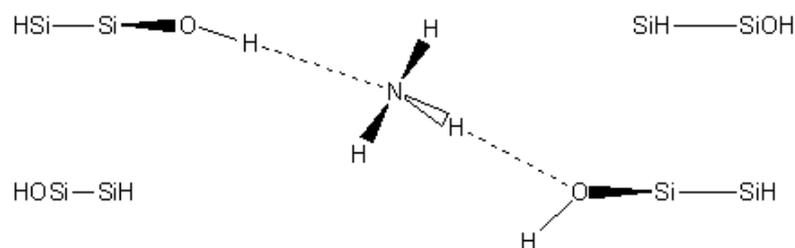
intra-row adjacent



intra-row diagonal



cross-trench adjacent



cross-trench diagonal

Abbildung 28: Schematische Darstellung der möglichen Adsorptionsmöglichkeiten von NH_3 auf $\text{Si}(001)/(\text{H},\text{OH})$ [37] - Durchgestrichene Linien deuten kovalente Bindungen, gestrichelte Linien Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den einzelnen Atomen an. Schwarze bzw. weiße Dreiecke verdeutlichen die räumliche Orientierung der Bindung.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich während dieser Arbeit unterstützt haben:

- bei Herrn Prof. Dr. Ulrich Köhler für die Möglichkeit diese Bachelorarbeit in der *AG Oberflächen* anzufertigen. Ganz besonders möchte ich mich für die persönliche Unterstützung gerade in arbeitsintensiven Phasen bedanken.
- bei Herrn Prof. Dr. Andreas Wieck, der das Zweitgutachten übernommen hat.
- bei Felicitas Scholz für die ausgesprochen zeitaufwendige Betreuung, die ich besonders wertschätze.
- bei Sebastian Frey, Stefan Borgsdorf und Christian Klump für ein stets offenes Ohr für Fragen und freie Minuten für kompetente Hilfe.
- bei Elisabeth Bartling und Cornelia Leschke für die Hilfsbereitschaft und die Übernahme kleiner technischer Arbeiten.
- bei allen Mitgliedern der *AG Oberflächen* für die unkomplizierte und unterhaltsame Zusammenarbeit.
- bei meiner Familie, Freunden und besonders Philina Günther, die mich während meines Studiums begleitet und unterstützt haben.