

**Untersuchungen zur elektronischen und
atomaren Struktur von SiC-Oberflächen**

Dissertation

zur

**Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
des Fachbereichs Physik der Universität Dortmund**

vorgelegt von

Lutz Duda

Januar 2000

1	Einleitung	4
2	Siliziumkarbid (SiC)	6
2.1	Kristallstruktur	6
2.2	Das technologische Interesse an Siliziumkarbid	8
3	Oberflächen – Geometrie und elektronische Struktur	9
3.1	Oberflächenrekonstruktionen	9
3.2	Elektronische Bandstruktur	9
4	Grundlagen der verwendeten Meßmethoden	12
4.1	Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)	12
4.2	Auger-Elektronenspektroskopie (AES)	13
4.3	Direkte und inverse Photoemission	13
4.4	Spektroskopie im Bereich der Rumpfelektronen	20
5	Experimenteller Aufbau	23
5.1	Meßapparatur in Dortmund	23
5.2	Strahllinie 33 in Lund, Schweden	25
6	Messungen an 3C-SiC(001)-Oberflächen	28
6.1	Übersicht über bisherige Arbeiten	28
6.2	Proben und Präparation	32
6.3	Elektronische Bandstruktur der (2 × 1)-Rekonstruktion	34
6.3.1	Experimentelle Ergebnisse	34
6.3.2	Diskussion der Ergebnisse	43
6.4	Elektronische Bandstruktur der c(4 × 2)-Rekonstruktion	47
6.4.1	Experimentelle Ergebnisse	47
6.4.2	Diskussion der Ergebnisse	51
6.5	Vergleich der Ergebnisse für die (2 × 1)- und c(4 × 2)-Rekonstruktionen	53
6.6	Untersuchung des Si 2p-Rumpfniveaus	54
6.7	Zusammenfassung der Ergebnisse der 3C-SiC(001)-Oberflächen	64

7	Messungen an 6H-SiC(0001)-Oberflächen	66
7.1	Übersicht über bisherige Arbeiten	66
7.2	Proben und Präparation	71
7.3	Die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -R30°-Rekonstruktion	74
7.4	Die (3×3) -Rekonstruktion	80
7.5	Die Aufspaltung der Oberflächenzustände unter Berücksichtigung der Elektronenkorrelation	85
8	Zusammenfassung	88
9	Literaturverzeichnis	91

1 Einleitung

Mit dem großen technologischen Fortschritt im Bereich der Halbleiterphysik sind auch die Anforderungen an Ausgangsmaterialien und Analyseverfahren enorm gestiegen. Viele Eigenschaften von Halbleiterkomponenten lassen sich auf deren Oberflächen bzw. Grenzflächen zurückführen. Der Untersuchung dieser Oberflächen kommt in der Forschung und Entwicklung moderner Halbleitermaterialien und Bauelemente deshalb besondere Bedeutung zu.

Siliziumkarbid stellt ein Halbleitermaterial dar, das aufgrund seiner außergewöhnlichen physikalischen Eigenschaften in den vergangenen Jahren zunehmendes Interesse erfahren hat. Neben einer großen mechanischen Härte und einer hervorragenden sowohl thermischen als auch chemischen Resistenz machen die bemerkenswerten elektronischen Eigenschaften einen Einsatz in Hochleistungs-, Hochfrequenz- und Hochtemperaturbauelementen möglich. Oberflächenphysikalische Fragestellungen werden in Zukunft für die Herstellung neuer Bauelemente zunehmend an Bedeutung gewinnen.

Aus grundlagenphysikalischer Sicht ist Siliziumkarbid (SiC) ebenfalls ein attraktives Material. Seine ausgeprägte Polytypie und seine Stellung zwischen den Elementhalbleitern Silizium und Diamant sind Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. Für die hier untersuchten Oberflächen der beiden Polytypen 6H-SiC und 3C-SiC lassen sich eine Reihe von Rekonstruktionen beobachten, die von den Elementhalbleitern nicht bekannt sind. Eine abschließende Strukturaufklärung ist für eine Vielzahl dieser Rekonstruktionen jedoch noch nicht erreicht worden.

Die vorliegende Arbeit beschreibt Untersuchungsergebnisse zur Struktur Si-terminierter SiC-Oberflächen. Zum Einsatz kamen dabei verschiedene elektronenspektroskopische Methoden, insbesondere die winkelaufgelöste direkte und die inverse Photoemission.

Am Synchrotronstrahlungslabor MAX-Lab in Schweden sind die Messungen an den (2×1) - und $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktionen der 3C-SiC(001)-Oberfläche durchgeführt worden. Es handelt sich dabei um die ersten detaillierten Untersuchungen der besetzten Bandstruktur dieser Oberflächenrekonstruktionen mit Synchrotronstrahlung. Zusätzlich mit höheren Photonenenergien aufgenommene Photoemissionsspektren des Silizium 2p-Rumpfniveaus weisen eine hohe Energieauflösung und Oberflächenempfindlichkeit auf und liefern damit einen wichtigen Beitrag zur Strukturlösung der beiden Rekonstruktionen der 3C-SiC(001)-Oberfläche.

Die in Dortmund an einer Kombinationsapparatur durchgeführten Untersuchungen an den $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -R30° und (3×3) -rekonstruierten (0001)-Oberflächen des Polytyps 6H-SiC geben erstmalig Informationen über die besetzten als auch die unbesetzten Elektronenzustände dieser Oberflächen. Beide Oberflächen sind im Gegensatz zu

früheren theoretischen Ergebnissen ableitend. Erst unter Berücksichtigung neuerer Berechnungen, die auf einer Viel-Teilchen-Theorie im Mott-Hubbard-Modell basieren, kann eine gute Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie erzielt werden. Für beide Rekonstruktionen werden die vorhandenen Modellvorschläge diskutiert.

2 Siliziumkarbid (SiC)

Siliziumkarbid ist eine in der Natur nur recht selten vorkommende Verbindung, da zu ihrer Bildung hohe Temperaturen erforderlich sind. Im Jahre 1905 entdeckte Moissan Siliziumkarbid bei der Analyse eines Meteoriten. Ihm zu Ehren wird Siliziumkarbid in der Mineralogie als Moissanit bezeichnet [1].

Erstmalig hergestellt wurde SiC 1891 von E. G. Acheson. Bei der versuchten Synthese von Diamanten erhielt dieser bläuliche Kristalle. Fälschlicherweise hielt er dieses Nebenprodukt für ein Aluminium-Kohlenstoff-Gemisch und nannte es Carborundum. Als Acheson später entdeckte, daß seine Kristalle kein Aluminium enthielten, sondern nur Kohlenstoff und Silizium, hatte sich der Name Carborundum für SiC bereits etabliert [2]. Seit dieser Zeit wird SiC wegen seiner großen Härte als Schleifmittel vermarktet.

Im Jahre 1955 gelang J. A. Lely die Herstellung erster Einkristalle durch Ausscheiden von SiC aus der Gasphase [3]. Der große Nachteil bei dieser Art der Herstellung ist, daß die SiC-Kristalle dabei aus verschiedenen Polytypen bestehen. Dieser Nachteil wurde 1978 von T. Tairov und V. F. Tsvetkov durch geeignete Variation der Parameter beim Lely-Verfahren behoben. Dadurch wurde es möglich, größere SiC-Einkristalle herzustellen [4]. Die Herstellungsverfahren werden bis zum heutigen Tag verbessert, um größere und reinere Einkristalle zu erhalten.

2.1 Kristallstruktur

In SiC liegen Silizium und Kohlenstoff im stöchiometrischen Verhältnis 1 : 1 vor. Jedes Atom ist dabei mit 4 Atomen des anderen chemischen Elements in einer tetraedischen Anordnung kovalent gebunden. Wie in Abbildung 1 dargestellt, sind diese tetraedischen Si-C Bindungen in hexagonalen Doppellagen mit Kohlenstoff und Silizium in abwechselnder Reihenfolge angeordnet. Nach oben und unten ragen Einzelbindungen senkrecht aus der jeweiligen Doppellage heraus. Der SiC-Kristall wird durch Stapelung dieser Lagen aufgebaut. Aus Symmetriegründen existieren zwei unterschiedliche Orientierungen der Doppellagen zueinander, die sich durch eine Verdrehung um 60° unterscheiden. Die Orientierung aufeinander folgender Stapellagen kann in gleicher Richtung oder verdreht sein. Die daraus resultierenden unterschiedlichen Stapelfolgen führen zu den verschiedenen Kristallformen, den sogenannten Polytypen [5]. Im Extremfall sind die Doppellagen entweder immer in gleicher Richtung orientiert oder immer zueinander verdreht. Im ersten Fall entspricht dies der kubischen Zinkblende-Struktur, der zweite Fall ist als Wurtzit-Struktur bekannt (Abbildung 1). Bei letzterem liegt eine hexagonale Kristallstruktur vor.

Die 3-dimensionalen Einheitszellen der kubischen Zinkblende- und der hexagonalen Wurtzit-Struktur haben absolut unterschiedliche räumliche Orientierungen. Dennoch

werden gewöhnlich alle SiC-Polytypen über eine Terminologie beschrieben, die auf der Stapelfolge der Doppellagen gründet. Die kubische Kristallstruktur kann durch eine hexagonale Einheitszelle mit einer Periodizität entlang der c -Achse der Doppellagen beschrieben werden. Sie wird mit 3C-SiC bezeichnet, wobei 3 die Anzahl der Doppellagen pro Einheitszelle angibt. Die Bezeichnung C betont die kubische Symmetrie. Die Stapelfolge der Si-C-Lagen ist dabei ABC(ABC...). In der Wurtzit-Struktur wiederholt sich die Anordnung der Doppellagen nach 2 Lagen. Die Stapelfolge ergibt sich zu AB(AB...). Deshalb wird diese Struktur mit 2H bezeichnet, wobei H die hexagonale Symmetrie angibt. Es muß allerdings angemerkt werden, daß dieser 2H-Polytyp in der Natur nicht auftritt, da es sich um eine nicht stabile Kristallstruktur handelt.

Mehr als 170 Polytypen von SiC wurden bisher experimentell entdeckt, zum Teil besitzen sie eine Periodenlänge von 100 nm entlang der c -Achse [6]. Sie unterscheiden sich allein in der Abfolge der hexagonalen und kubischen Stapelfolgen. Zu den wichtigsten Polytypen gehören die in dieser Arbeit untersuchten Typen 3C-SiC und 6H-SiC. Letzterer weist eine Stapelfolge der Form ABCACB(ABCACB...) auf.

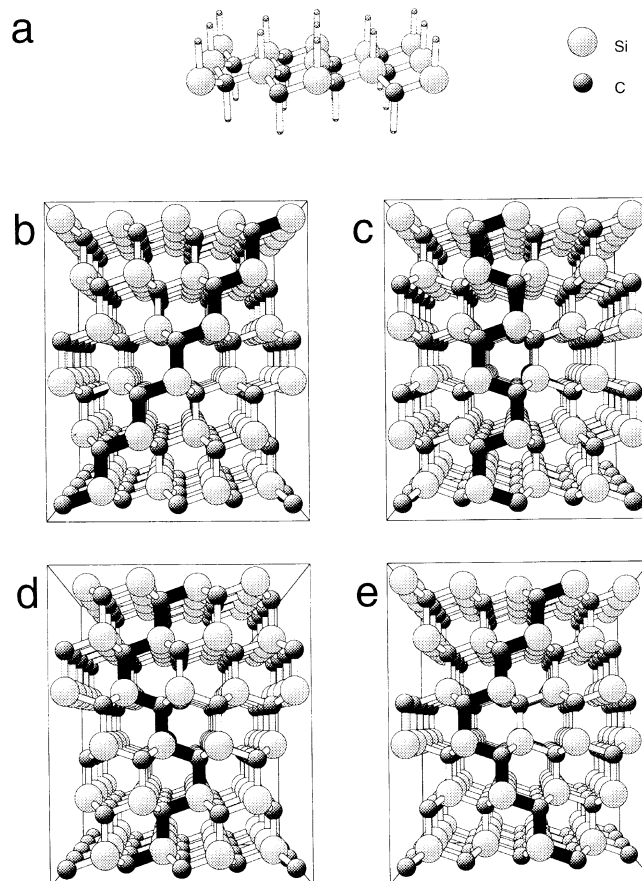


Abb. 1: Darstellung der Kristallstruktur verschiedener Polytypen von SiC [7]:
 a) hexagonale Si-C Doppellagen; b) Zinkblende-Struktur, 3C-SiC;
 c) Wurtzit-Struktur, 2H-SiC; d) 4H-SiC; e) 6H-SiC.

2.2 Das technologische Interesse an Siliziumkarbid

Seit es möglich ist einkristalline Siliziumkarbid-Wafer von hinreichender Größe und Reinheit herzustellen, ist sowohl das wissenschaftliche als auch das industrielle / kommerzielle Interesse an SiC sprunghaft angestiegen. Dies liegt an den außergewöhnlich günstigen elektronischen Eigenschaften von SiC.

Die wichtigste elektronische Eigenschaft von SiC ist die große indirekte Bandlücke, die je nach Polytyp zwischen 2.2 eV und 3.3 eV variiert. Die große Bandlücke bewirkt, daß bei hohen Temperaturen die Eigenleitung eine geringere Rolle spielt als bei den klassischen Halbleitern wie z.B. Silizium (1.12 eV), Germanium (0.7 eV) oder Galliumarsenid (1.43 eV). Dies bedeutet, daß Halbleiterbauelemente aus SiC auch bei höheren Temperaturen (bis ca. 1000°C) [8] ihre Funktionalität behalten. Es konnten bereits MOSFETs bis 350 °C, MESFETs bis 500 °C, sowie Thyristoren bis 500 °C erfolgreich getestet werden [9].

Eine weitere Konsequenz der großen Bandlücke ist die große Durchbruchfeldstärke ($2 \cdot 10^6$ V/cm), mit der Anwendungen im Bereich von hohen Spannungen und hohen Strömen möglich sind. Auf dem Markt sind heute SiC-Dioden mit Durchbruchspannungen von bis zu 1000 V erhältlich [10]. Diese Dioden haben den weiteren Vorteil, daß sie nur einen sehr geringen Leckstrom ($5 \cdot 10^{-12}$ A/cm² bei 10 V) besitzen, welcher sich um Größenordnungen unter dem von Silizium befindet.

Die direkte Ausnutzung der Größe der Bandlücke führt in den Bereich der Optoelektronik: Als eine der ersten Anwendungen von SiC kamen 1977 blaue Leuchtdioden auf den Markt [11]. Als nächstes folgten Detektoren für den ultravioletten Bereich. Gegenüber Si-UV-Detektoren ist die Nachweisbandbreite von 200 nm – 400 nm um den Faktor 6 kleiner. Des weiteren können diese Photodioden auch bei Temperaturen von bis zu 400 °C problemlos verwendet werden [12].

Die Elektronenbeweglichkeit bei Raumtemperatur ist bei SiC im Vergleich zu Si und GaAs eher gering, dagegen ist die Sättigungselektronendriftgeschwindigkeit bei hohen Feldern etwa doppelt so hoch [13]. Dadurch ist es möglich Bauelemente mit höheren Grenzfrequenzen herzustellen. Realisiert sind z.B. 32 GHz MESFETS [9].

Als weitere Eigenschaften von SiC sind seine große Härte (mit 2200 – 2400 kp/mm² nur knapp unter der von Diamant), die hohe Wärmeleitfähigkeit (5 W/cm K), die große thermische Stabilität und die Unempfindlichkeit gegenüber energiereicher Strahlung zu nennen [14]. Dies macht SiC für elektronische Bauelemente unter extremen Bedingungen, wie z.B. in Kernreaktoren, in militärischen Systemen und im Weltraum interessant.

Für die Realisierung und Optimierung der technischen Anwendungen von SiC (im Bereich der Elektronik und integrierten Schaltungen) ist eine genaue Kenntnis der elektronischen Struktur des Halbleiters notwendig. Neben der elektronischen Struktur des Volumens ist besonders die der Oberfläche von großer Wichtigkeit. Die Oberfläche bzw. die Kontaktfläche beeinflusst wesentlich die Eigenschaften eines Bauelements, da sie maßgeblich die Schottky-Barriere in Höhe und Breite bestimmt.

3 Oberflächen – Geometrie und elektronische Struktur

3.1 Oberflächenrekonstruktionen

Eine ideale Oberfläche, welche sich durch bloßes Spalten eines Kristalls ergibt, würde bei einem kovalent gebundenen Halbleiter eine Reihe von ungesättigten Bindungen ergeben, die aus der Oberfläche herausragen. Diese ungesättigten Bindungen sind energetisch unvorteilhaft. Deshalb ordnen sich die Oberflächenatome selbständig so um, daß die Zahl dieser Bindungen abnimmt. Gleichzeitig wird hierdurch die Gesamtenergie des Oberflächensystems minimiert. Die dadurch entstandene rekonstruierte Oberfläche kann eine Periodizität und atomare Struktur besitzen, die völlig anders als die der idealen Oberfläche ist [15].

Zur Beschreibung einer Oberflächenrekonstruktion geht man von der idealen Oberfläche, d. h. einer Oberfläche, die sich durch die Fortsetzung der Periodizität der Volumenstruktur ergibt, aus. Diese Oberfläche nennt man (1×1) -Rekonstruktion, obwohl sie im engeren Sinn eigentlich keine echte Rekonstruktion ist, da sich an der Oberfläche keine neue Einheitsmasche ausgebildet hat. Bei allen übrigen Rekonstruktionen bestimmt man nun die Länge der Basisvektoren der neuen Einheitsmasche an der Oberfläche und bezieht deren Längen auf die Länge der Basisvektoren der idealen Oberfläche, d. h. man bestimmt, um welche Faktoren die Oberflächeneinheitsmasche in beiden Richtungen größer ist als die ideale Oberflächenmasche.

In einer sehr kompakten Schreibweise stellt man die Oberflächenrekonstruktionen allgemein als $(m \times n)$ - $R\varphi$ -Rekonstruktion dar, wobei m und n die beiden Faktoren sind und φ der Winkel, um den die Oberflächenmasche gegenüber der Volumenstruktur rotiert ist. In dieser Arbeit werden Messungen an den Rekonstruktionen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ - $R30^\circ$ und (3×3) der 6H-SiC(0001)-Oberfläche, sowie an den (2×1) - und $c(4 \times 2)$ -rekonstruierten Oberflächen des Polytyps 3C-SiC(001) vorgestellt.

Auch die elektronische Struktur der rekonstruierten Oberfläche mit ihrer neuen Bindungskonfiguration ist verändert. Aus diesem Grund sind die elektronische und die atomare Struktur der Oberfläche untrennbar miteinander verbunden. Oftmals können verschiedene Rekonstruktionen auf ein und derselben Oberfläche durch Heizen der Probe oder verschiedene Präparationsmethoden erhalten werden. Die Anwesenheit von Adsorbaten oder Verunreinigungen können ebenfalls die chemischen, elektronischen und strukturellen Eigenschaften der Oberfläche beeinflussen [16].

3.2 Elektronische Bandstruktur

Die Elektronen im Festkörper können in zwei verschiedene Kategorien, Valenzelektronen und Elektronen der Atomrumpfniveaus, eingeteilt werden. Die Valenzelektronen besitzen kleine Bindungsenergien und sind aktiv an der chemischen

Bindung beteiligt. Die Elektronen der Rumpfniveaus haben hingegen hohe Bindungsenergien und ihr atomarer Charakter ist durch die chemische Umgebung nicht beeinflusst. Für ein isoliert betrachtetes Atom besetzen seine Elektronen bestimmte diskrete Energieniveaus. Diese sind ein charakteristisches Merkmal für jedes Element aus dem Periodensystem. Wenn Atome zusammengesetzt einen Festkörper bilden, so überlagern sich die Wellenfunktionen der außen liegenden Valenzelektronen. Die Energieniveaus der Elektronen der Einzelatome verbreitern sich zu den Bändern des Festkörpers [17]. Die periodische Anordnung der Atome im Festkörper führt zu den sogenannten Bloch-Zuständen der Valenzelektronen. Ein Bloch-Zustand wird durch eine delokalisierte Wellenfunktion des Elektrons beschrieben. Obwohl eine genaue Zuordnung des Elektrons zu einem bestimmten Kristallatom fehlt, ist der Bloch-Zustand eindeutig durch seine Energie E und dem zugehörigen Wellenvektor k beschreibbar. Die erlaubten Energieeigenwerte bilden kontinuierliche Funktionen, Energiebänder im k -Raum, dem sogenannten reziproken Raum. Die elektronische Bandstruktur eines Festkörpers setzt sich aus einer Vielzahl von Energiebändern $E(k)$ zusammen. Zwischen diesen Energiebändern gibt es verbotene Zonen, in denen elektronische Zustände nicht auftreten. Diese Energiebereiche sind die bekannten Bandlücken, die sehr großen Einfluß auf die Eigenschaften eines Materials haben. Sie bestimmen ob ein Isolator, ein Halbleiter oder ein Metall vorliegt.

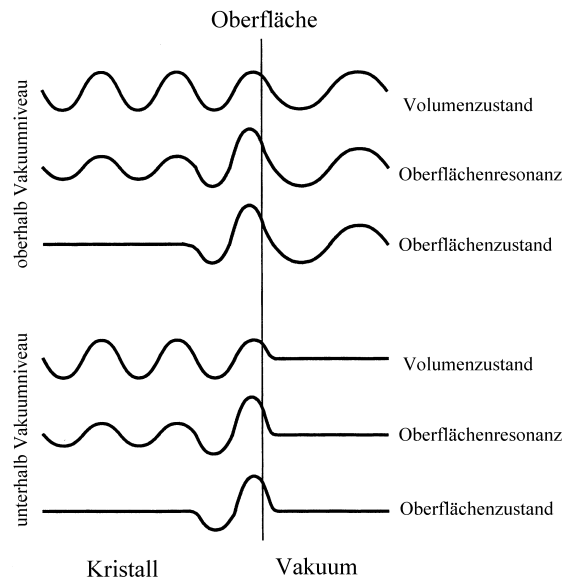


Abb. 2: Schematische Darstellung des Realteils der Wellenfunktionen für verschiedene Arten von Zuständen, die an der Oberfläche eines Festkörpers vorliegen können. Die Zustände unterhalb des Vakuumniveaus klingen exponentiell in das Vakuum ab, die Zustände oberhalb des Vakuumniveaus hingegen koppeln an freie Elektronenwellen im Vakuum an.

Ein realer Kristall wird durch seine Oberfläche begrenzt. Dort müssen die Wellenfunktionen an einen exponentiellen Abfall ins Vakuum angepaßt werden (Energie unterhalb des Vakuumniveaus), oder sie koppeln an ebene Wellenfunktionen freier Elektronen (Energie oberhalb des Vakuumniveaus) an. Neue Lösungen der Schrödingergleichung, die im Volumen ohne physikalische Relevanz sind, gewinnen an der Oberfläche an Bedeutung [18]. Es ergeben sich neue lokalisierte Zustände, die sogenannten Oberflächenzustände und Oberflächenresonanzen. Oberflächenzustände entstehen nur in Energielücken der auf die Oberfläche projizierten Volumenbandstruktur. In Abbildung 2 sind für die verschiedenen Zustandsarten an der Oberfläche die Realteile der Wellenfunktionen dargestellt. Wellenfunktionen der Oberflächenzustände klingen exponentiell im Volumen ab. Dies gilt sowohl für Energien oberhalb als auch unterhalb des Vakuum-Niveaus.

Die Komponente k_s des Wellenvektors senkrecht zur Oberfläche kann zur Beschreibung solcher Zustände nicht herangezogen werden. Die Komponente k_p parallel zur Oberfläche ist hingegen weiterhin eine Quantenzahl des Zustandes.

Oberflächenzustände sind also durch ihre Energie E und die Wellenvektorangabe k_p gekennzeichnet, es existieren bei diesem E und k_p keine Volumenzustände mit beliebigem k_s . Einen Zustand, der an der Oberfläche eine gegenüber dem Volumen erhöhte Aufenthaltswahrscheinlichkeit aufweist, bezeichnet man als Oberflächenresonanz. Eine Oberflächenresonanz gehört ebenfalls zur zwei-dimensionalen Bandstruktur der Oberfläche.

Eine geeignete Methode der Messung von besetzten Oberflächenzuständen und ihrer Dispersionen ist die winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie. Für die Messung der unbesetzten Oberflächenzustände wird hier die inverse Photoemission eingesetzt. Die geometrische Struktur der Oberfläche bestimmt die Existenz und den Dispersionsverlauf dieser Zustände. Deshalb lassen sich unter Einbeziehung von theoretischen Berechnungen der Oberflächenbandstruktur Aussagen über den Aufbau, die Geometrie und die Zusammensetzung der Oberfläche treffen.

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen Valenzelektronen sind die Elektronen der Rumpfniveaus weiterhin an ein und demselben Atom lokalisiert. Allerdings ändert sich ihre Bindungsenergie infolge von lokalen Veränderungen in der Umgebung der Atome. Mit der oberflächenempfindlichen Spektroskopie der Rumpfelektronen erhält man deshalb Information z. B. über chemische Bindungen und damit auch über mögliche Gitterplätze der Atome auf der Oberfläche.

4 Grundlagen der verwendeten Meßmethoden

In dieser Arbeit werden Photoemissionsmessungen an 6H-SiC(0001)- und 3C-SiC(001)-Oberflächen vorgestellt. Eine wichtige Voraussetzung für diese Messungen sind wohlgeordnete und kontaminationsfreie Oberflächen. Die Identifikation und Charakterisierung der Oberflächen erfolgte durch die Beugung niederenergetischer Elektronen (engl. Low-Energy Electron Diffraction, LEED) und zusätzlich im Fall der hexagonalen Oberflächenrekonstruktionen mit der Auger-Elektronenspektroskopie (AES). Die Grundlagen dieser beiden Methoden (LEED und AES) werden in den folgenden Abschnitten kurz beschrieben. Eine ausführliche Darstellung der Photoemission zur Untersuchung der besetzten und unbesetzten elektronischen Bandstruktur schließt sich daran an. Der letzte Abschnitt behandelt die Photoelektronenspektroskopie der Rumpfniveaus, die in direkter Weise Informationen über die atomare Struktur der Oberfläche liefert.

4.1 Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED)

Zur Bestimmung der geometrischen Struktur von Probenoberflächen wird häufig die Beugung niederenergetischer Elektronen eingesetzt. Die Eindringtiefe der hierbei typischerweise genutzten Elektronen (Energie weniger als 400 eV) ist so gering, daß nur die obersten Atomlagen zur Entstehung eines Beugungsbildes beitragen.

Allein aus der Existenz von wohlgeordneten LEED-Reflexen kann man unmittelbar auf die Existenz einer periodischen Struktur auf der Probenoberfläche schließen. Das LEED-Beugungsmuster ist eine direkte Darstellung des reziproken Gitters der Oberfläche und ermöglicht dadurch eine direkte Bestimmung der (weitreichenden) Periodizität der Oberfläche. Weiterhin kann eine Intensitätsauswertung einzelner Reflexe, für Aussagen über Defekte und Größenverteilungen von Domänen und Stufen genutzt werden.

Die einfache Handhabung und der einfache Zusammenhang zwischen den Abständen der Reflexe und der Periodenlänge der Einheitsmasche auf der Probenoberfläche machen LEED zu einer sehr verbreiteten Oberflächenuntersuchungsmethode. Für weitere Informationen insbesondere zur Theorie von LEED eignet sich die angegebene Literatur [19].

Im Rahmen dieser Arbeit wird LEED zur Kontrolle der Präparationsqualität der SiC-Oberflächen und zur Charakterisierung der verschiedenen Rekonstruktionen eingesetzt. Anhand des LEED-Bildes erfolgte dann die Ausrichtung der Probe in eine der Symmetrierichtungen der jeweiligen rekonstruierten Oberfläche.

4.2 Auger-Elektronenspektroskopie (AES)

Zur quantitativen Analyse der präparierten 6H-SiC(0001)-Oberflächenrekonstruktionen wird das Verfahren der Auger-Elektronenspektroskopie benutzt.

Bei der AES werden Löcher in Rumpfniveaus durch Einstrahlung hochenergetischer Elektronen erzeugt, die dann durch Elektronen höherer Schalen aufgefüllt werden. Die Energiedifferenz zwischen den beteiligten Elektronenniveaus kann zum einen durch die Emission eines Photons (Röntgen-Emission) oder durch Anregung eines dritten Elektrons, dem Auger-Elektron, abgeführt werden [20]. Da die Bindungsenergien der Elektronen für die verschiedenen Elemente unterschiedlich sind, kann die AES zur Elementanalyse der Oberflächen genutzt werden. Die Ausbeute an Auger-Elektronen ist bei Elementen mit niedrigen Ordnungszahlen bis etwa 32 besonders hoch. Bei Elementen mit höherer Ordnungszahl dominiert der Effekt der Röntgen-Emission. Die Energien der Auger-Übergänge sind in Standardwerken [21] tabelliert und können dort nachgeschlagen werden.

Zur Charakterisierung der hexagonalen Siliziumkarbid-Oberflächen nach erfolgter Oberflächenpräparation werden die Si (LMM)- und die C (KLL)-Linie verwendet. So konnten Informationen über die Änderungen der Stöchiometrie, eventuelle Verunreinigungen und die Präparationsgüte der Oberflächen gewonnen werden. Eine genauere Beschreibung dieser Vorgehensweise findet sich im Kapitel zur Präparation der 6H-SiC(0001)-Oberflächen.

4.3 Direkte und inverse Photoemission

Sowohl die direkte als auch die inverse Photoemission haben sich in der Vergangenheit als wichtige Untersuchungsmethoden zur Bestimmung der Bandstruktur eines Festkörpers und seiner Oberfläche etabliert [22,23]. Im folgenden wird auf die wichtigsten Eigenschaften und Möglichkeiten dieser Techniken eingegangen. Da beide Techniken als Zeitumkehr-Prozesse zueinander beschrieben werden können, werden sie auch gemeinsam behandelt. Damit können ihre Ähnlichkeiten und Unterschiede besser herausgestellt werden.

Die Photoemission, auch Photoelektronenspektroskopie (PES) genannt, basiert auf dem äußeren Photoeffekt. Wird eine Probe mit Licht bestrahlt, so können die einfallenden Photonen Elektronen anregen. Ist die Energie der Photonen ausreichend hoch, so werden die angeregten Elektronen ins Vakuum emittiert. Durch die Nutzung von monochromatischer Strahlung und Messung der kinetischen Energie der photoemittierten Elektronen kann die ursprüngliche Bindungsenergie des Elektrons im Festkörper bestimmt werden. Die aufgenommenen Spektren stellen die Intensitäten der detektierten Elektronen in Abhängigkeit von der Energie dar. In Abbildung 3 ist ein schematisches Bild des Photoemissionsprozesses dargestellt.

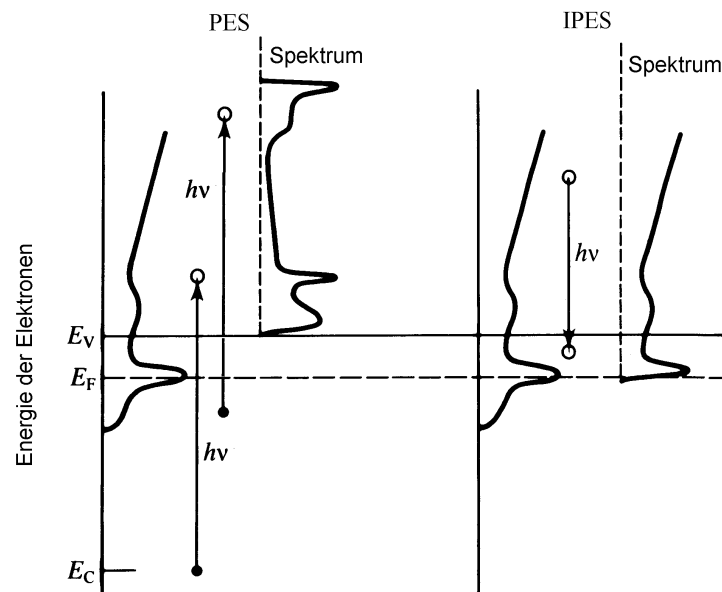


Abb. 3: Skizze zur Interpretation der mit direkter (links) und inverser Photoemission (rechts) erhaltenen Spektren. Für die direkte Photoemission ist die Elektronenemission aus einem Rumpfniveau sowie aus einem Valenzbandzustand eingezeichnet.

Die PES wird oft in Abhängigkeit von der gewählten Photonenenergie mit XPS (X-ray photoelectron spectroscopy), ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis) oder mit UPS (ultraviolet photoelectron spectroscopy) bezeichnet. Photonenenergien im ultravioletten Bereich werden mit Gasentladungslampen erzeugt und eignen sich zur Untersuchung der Valenzbänder. Die tiefer gelegenen Rumpfniveaus lassen sich nur mit Röntgenquellen anregen. In einem normalen Laboraufbau stehen jedoch auch hier nur diskrete Photonenenergien in begrenzter Auswahl zur Verfügung.

Die Ausnutzung von Synchrotronstrahlung hat das Feld der Photoelektronenspektroskopie revolutioniert. Eine Synchrotronstrahlungsquelle produziert ein kontinuierliches Spektrum an Photonen, vom Infrarotbereich bis zum Röntgenbereich. Für die Untersuchung der Rumpfniveaus der Oberflächenatome stellt die Synchrotronstrahlung den Photonenbereich der weichen Röntgenstrahlung (ca. 30 – 1000 eV) zur Verfügung. Durch Einsatz eines Monochromators können bestimmte Photonenenergien ausgewählt werden. Die dabei erreichten hohen Photonenintensitäten ermöglichen kurze Meßzeiten der Spektren. Modernste Meßapparaturen zeichnen sich zudem durch hohe Energieauflösung und hohe Winkelauflösung aus.

Bei der inversen Photoemission (IPES), wird der umgekehrte Prozeß ausgenutzt. Durch Beschuß eines Festkörpers mit Elektronen werden von diesem Photonen emittiert. Die Strahlung entsteht beim Übergang eines Elektrons von einem höheren in ein niedrigeres unbesetztes Elektronenniveau. Im Gegensatz zur direkten Photoemission

wird dazu in vielen Meßapparaturen die Energie der einfallenden Elektronen variiert. Weiterhin wird die Anzahl der bei einer festgelegten Frequenz detektierten Photonen gegen die Elektronenenergie aufgetragen.

Die direkte und inverse Photoemission liefern Informationen über die Zustandsdichten eines Festkörpers bei verschiedenen Energien. Wie man aus Abbildung 3 erkennt, wird in beiden Fällen eine kombinierte Zustandsdichte aus Anfangs- und Endzuständen der Elektronen gemessen. Wenn jedoch bei der direkten Photoemission der Endzustand bzw. bei IPES der Anfangszustand durch eine freie Elektronenwelle approximiert werden kann, interpretiert man die Spektren als Darstellung der Zustandsdichte des Anfangszustandes (PES) bzw. Endzustandes (IPES).

Wie Abbildung 4 zeigt, liefert PES Informationen über die Zustände unterhalb der Fermi-Kante E_F . IPES dagegen gibt Aufschluß über die Dichte der Zustände oberhalb von E_F . Insbesondere ist mit der inversen Photoemission der Bereich zwischen Vakuumniveau E_V und der Fermi-Kante E_F für Untersuchungen zugänglich. Beide Meßmethoden zeichnen sich durch eine außerordentliche Oberflächenempfindlichkeit aus, da die mittlere freie Weglänge der genutzten Elektronen im Festkörper wenige Nanometer beträgt (Abbildung 5).

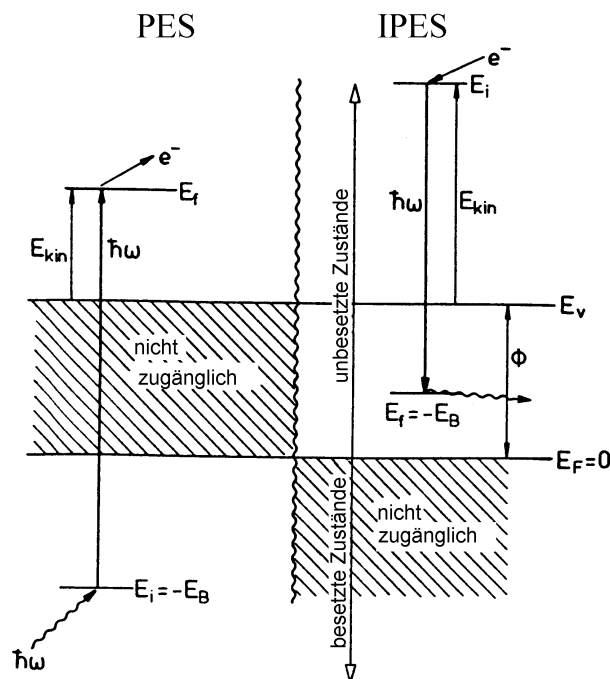


Abb. 4: Direkte und inverse Photoemission als komplementäre Untersuchungstechniken.

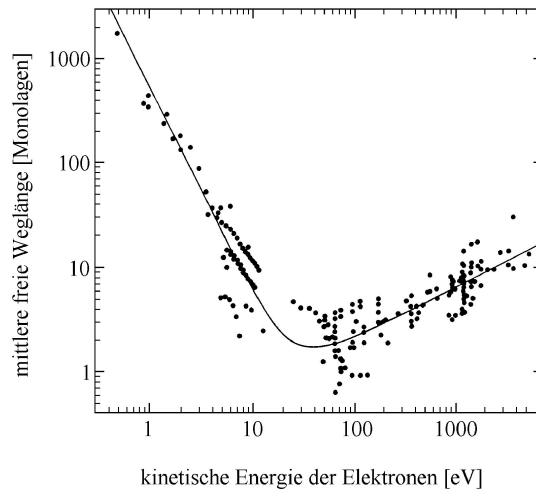


Abb. 5: Universelle Kurve der mittleren freien Weglänge von Elektronen im Festkörper [24].

Im Photoemissionsexperiment wird durch Absorption eines Photons von der Probe ein Elektron emittiert. Umgekehrt kann bei IPES durch Beschuß der Probe mit einem Elektron ein Photon emittiert werden. Dadurch ergibt sich die Schwierigkeit, daß beide Methoden nicht den Grundzustand eines N-Elektronensystems messen, sondern es sich strenggenommen um angeregte (N-1) bzw. (N+1)-Elektronensysteme handelt. Da theoretische Berechnungen jedoch im allgemeinen Aussagen über den Grundzustand machen, bleibt zu klären, inwieweit daraus Probleme für den Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen resultieren. Der Unterschied ist bei freien Atomen oder Molekülen nicht zu vernachlässigen, spielt aber bei der Untersuchung von Festkörpern, in denen die Ladung nicht lokalisiert ist, eine geringere Rolle. Somit können beide Prozesse in der Tat als zueinander invers angesehen werden. Die weiteren theoretischen Betrachtungen beziehen sich deshalb auf die direkte Photoemission, sie können aber auch auf die dazu inverse Meßmethode IPES übertragen werden.

In einem einfachen Bild läßt sich der Photoemissionsprozeß in einem Dreistufenmodell beschreiben. Der erste Schritt ist hierbei die Anregung eines Elektrons aus einem besetzten Grundzustand $|i\rangle$ in einen unbesetzten Zustand $|f\rangle$. Die Übergangswahrscheinlichkeit W_{if} ist nach Fermis Goldener Regel gegeben durch

$$(3.1) \quad W_{if} \propto \left| \langle f | \hat{H}_{ww} | i \rangle \right|^2 \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad \text{mit} \quad \hat{H}_{ww} = \frac{1}{2c} (\vec{A} \cdot \hat{p} + \hat{p} \cdot \vec{A}),$$

wobei die δ -Funktion die Energieerhaltung garantiert. Der Hamiltonoperator \hat{H}_{ww} im Wechselwirkungsmatrixelement beschreibt die Ankoppelung der Lichtwelle mit dem Vektorpotential \vec{A} an das Elektron mit dem Impuls \hat{p} . Das Matrixelement enthält insbesondere die Impulserhaltung bei der Absorption. Für Photonenenergien im ultravioletten Bereich, kann der Photonenimpuls in guter Näherung vernachlässigt werden,

es tragen also nur solche Übergänge zum Spektrum bei, bei denen der Elektronenimpuls erhalten bleibt. Somit ist der Impuls des angeregten Elektrons k_f bis auf einen reziproken Gittervektor \vec{G} durch den Anfangsimpuls \vec{k}_i bestimmt:

$$(3.2) \quad \vec{k}_f = \vec{k}_i + \vec{G}$$

In einem zweiten Schritt wird der Transport des angeregten Elektrons zur Oberfläche betrachtet. Inelastische Stoßprozesse mit Phononen und Elektronen können dabei die Energie des Elektrons verringern. Ein solches Elektron trägt im Spektrum zum inelastischen „Berg“ der Sekundärelektronen bei. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron ohne inelastische Streuung zur Oberfläche gelangt, ist durch die mittlere freie Weglänge beschrieben (Abbildung 5).

Der dritte und letzte Schritt ist der Austritt des Elektrons aus dem Festkörper. Dabei ist nur die Impulskomponente k_p parallel zur Oberfläche erhalten. Bei einer winkelaufgelösten Messung läßt sich k_p unter Berücksichtigung der Energieerhaltung gemäß

$$(3.3) \quad k_p = \sqrt{\frac{2m}{\hbar} (E_i + \hbar\omega - \phi)} \cdot \sin \theta$$

berechnen. ϕ bezeichnet hier die Austrittsarbeit der Probe und θ den Austrittswinkel (IPES: Eintrittswinkel) der Elektronen gemessen zur Probennormalen. Die Energie E_i des Grundzustandes ist hierbei relativ zur Fermi-Energie zu nehmen. Die Austrittsarbeit der Proben kann aus der Lage der Einsatzkante des Photoemissionspektrums bestimmt werden. Dazu sollte die Probe auf negatives Potential gelegt werden, um die Austrittsarbeit des Analysators nicht berücksichtigen zu müssen. Die Impulskomponente k_s des Elektrons senkrecht zur Oberfläche ist nur im Vakuum direkt zugänglich, zur Berechnung von k_s im Volumen müssen jedoch zusätzliche Annahmen über den Finalzustand und den Potentialsprung an der Oberfläche gemacht werden.

Da Oberflächenzustände allein durch die Angabe ihres Impulses parallel zur Oberfläche charakterisiert werden, sind die winkelaufgelöste Photoemission (ARUPS, angle resolved ultraviolet photoelectron spectroscopy) und die dazu inverse Methode (IPES, inverse photoelectron spectroscopy) wichtige Methoden zur Bestimmung der zweidimensionalen Bandstruktur einer Festkörperoberfläche. Aus den Spektren lassen sich direkt zweidimensionale Dispersionsschemata ableiten. Die Trennung von Oberflächen- und Volumenbändern im Dispersionsschema ist aufgrund der folgenden spezifischen Eigenschaften möglich:

- Ein Oberflächenzustand muß sich in einer Bandlücke der auf die Oberfläche projizierten Volumenbandstruktur befinden.
- Die Emission aus einem Oberflächenzustand reagiert empfindlich auf eine Bedeckung der Oberfläche mit Fremdatomen. Die meisten Oberflächenzustände verschwinden bei der Adsorption von Atomen aus der Gasphase. Dazu reicht teilweise weniger als eine Monolage an Fremdatomen aus.

- Die Dispersion $E(k_p)$ eines Oberflächenzustandes ist unabhängig von der Photonenenergie. Dies bedeutet insbesondere, daß bei Photoemissionsmessungen in Normalenrichtung ($k_p = 0$) die Energielage eines Oberflächenzustandes unabhängig von der Photonenenergie sein muß.
- Die Dispersion $E(k_p)$ eines Oberflächenzustandes muß der Periodizität der Oberfläche folgen, d. h. seine Dispersion ist symmetrisch zu den Grenzen der Oberflächenbrillouinzone.

Auf diese Weise ist es im Prinzip möglich, die komplette elektronische Struktur für alle unbesetzten und besetzten Bänder nahe der Fermi-Kante mit IPES und ARUPS zu bestimmen. Ein wichtiger Unterschied der beiden Techniken, der dazu führte, daß IPES lange nach der ARUPS an Bedeutung gewann, ist die zu erwartende Zählrate. Wegen der wesentlich größeren Wellenlänge der Photonen gegenüber der Elektronen gleicher Energie existieren weniger Endzustände pro Volumen des Phasenraums für Photonen als für Elektronen. Theoretische Berechnungen ergeben ein um den Faktor 10^5 höhere Zählratenausbeute für ARUPS-Messungen an, bei einer zugrunde gelegten Energie der Photonen- bzw. Elektronen von 10 eV [23].

Wie oben bereits erwähnt, bietet die Verwendung von Synchrotronstrahlung für Photoemissionsmessungen viele Vorteile. Wichtige Informationen über die Volumen- und Oberflächenzustände können durch winkelaufgelöste Messungen der Symmetrieeigenschaften dieser Zustände erhalten werden. Dazu wird eine linear polarisierte Lichtquelle benötigt. Die Wahrscheinlichkeit für einen Übergang ist proportional zum Quadrat des Matrixelements $|M_{fi}|^2$. In der Dipolnäherung und falls lokale Feldeffekte vernachlässigbar sind, kann das Matrixelement ausgedrückt werden durch:

$$(3.4) \quad |M_{fi}|^2 = \left| \langle f | \vec{A} \cdot \hat{p} | i \rangle \right|^2.$$

$\langle f |$ und $|i\rangle$ sind wiederum die Anfangs- bzw. Endzustände des Elektrons. \vec{A} beschreibt das elektromagnetische Vektorpotential und \hat{p} den Impulsoperator des Elektrons. Die Bloch-Wellenfunktionen des Anfangs- bzw. Endzustandes können an jedem \mathbf{k} -Wert verschiedene Symmetrien haben, abhängig von der erlaubten Symmetrieoperation für diesen \mathbf{k} -Wert. Durch die Verwendung von linear polarisiertem Licht kann die Symmetrie des Dipoloperators $\vec{A} \cdot \hat{p}$ im ARUPS-Experiment gewählt werden. Für eine gegebene Symmetrie des Dipoloperators ergeben nur bestimmte Kombinationen der Anfangs- und Endzustandssymmetrien ein von Null verschiedenes Matrixelement. Diese Auswahlregeln für die Symmetrierichtungen in den Brillouinonen für fcc und bcc Gitter sind tabelliert von Eberhard und Himpsel [25]. Eine zusätzliche Voraussetzung in der Photoemission ist, daß der Endzustand in Übereinstimmung mit der Symmetrie eines Zustandes eines freien Elektrons außerhalb des Festkörpers ist.

Zustände mit einem \mathbf{k} -Vektor in einer Spiegelebene des Kristallgitters (für Oberflächenzustände einschließlich der Oberfläche) müssen eine definierte Parität in Bezug

auf die Spiegelebene der Reflexion aufweisen: gerade (+) oder ungerade (-). Weil nur gerade Endzustände bei der PES innerhalb der Spiegelebene erlaubt sind, ergeben sich die möglichen von Null verschiedenen Matrixelemente zu $\langle +|+|+ \rangle$ und $\langle +|-|- \rangle$ [26]. Auf diese Weise bestimmt der Dipoloperator die Symmetrie der Anfangszustände. Der Dipoloperator ist gerade (ungerade) wenn der Polarisationsvektor parallel (senkrecht) zu der Spiegelebene steht.

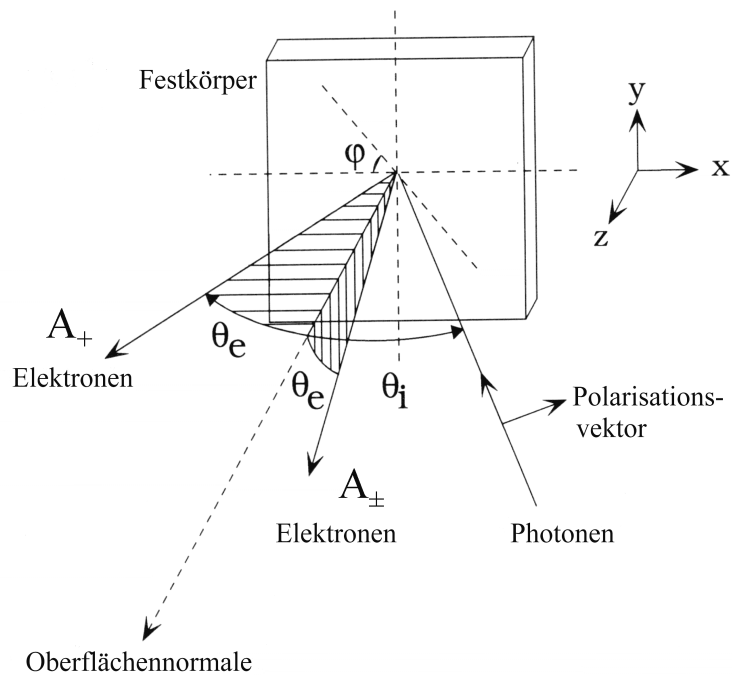


Abb. 6: Die beiden möglichen Meßgeometrien A_{\pm} und A_{+} in einem ARUPS-Experiment mit linear polarisierter Strahlung.

Im Experiment werden zwei verschiedene Meßgeometrien (A_{\pm} und A_{+}) gewählt, die beide Orientierungen des Polarisationsvektors abdecken. Wie Abbildung 6 zeigt, werden in der A_{+} Geometrie Photoelektronen nachgewiesen, die in die aus einfallendem Photonenstrahl und der Oberflächennormalen der Probe gebildeten Ebene emittiert werden. Weil der Polarisationsvektor in diesem Fall (A_{+} Geometrie) in der Emittierebene liegt, werden nur Zustände mit gerader Symmetrie zu dieser Spiegelebene untersucht.

Im Gegensatz dazu ist in der A_{\pm} Anordnung die Emissionsebene senkrecht zu der bisher geschilderten Ebene. Jetzt hat der Polarisationsvektor sowohl parallele als auch senkrechte Anteile zur Emissionsebene. Deshalb werden Zustände mit geraden und ungeraden Symmetrien in dieser Geometrie untersucht. Der Anteil der geraden Zustände im Spektrum läßt sich jedoch dadurch minimieren, daß ein sehr kleiner Einfallswinkel (θ_i) der Synchrotronstrahlung gewählt wird.

4.4 Spektroskopie im Bereich der Rumpfelektronen

Eine sehr wichtige weitere Anwendung der Photoemission ist die Untersuchung der inneren Elektronenzustände von Atomen. Oberflächenatome haben eine andere chemische Umgebung als Atome innerhalb des Festkörpers. Besonders interessant ist dies für geordnete Oberflächen, auf denen die Atome verschiedene Gitterplätze besetzen und auch Bindungen mit Adsorbaten eingehen können. Ihre Rumpfstände (Core levels) besitzen deshalb im allgemeinen recht unterschiedliche Bindungsenergien im Vergleich zu Atomen des Volumengitters [27].

Die gemessene Bindungsenergie eines solchen Rumpfelektrons wird in der Theorie aufgefaßt als die Differenz zwischen Endzustands- und Anfangszustandsenergie. Die Energieverschiebung des Rumpfniveaus (Core-level Shift) ist somit auf Unterschiede in der potentiellen Energie des Anfangszustandes und auch im Endzustand des Elektrons zurückzuführen. Die Endzustandsenergie wird bestimmt durch die Emission des Elektrons und der Elektron-Loch-Wechselwirkung zwischen Elektron und dem zurückbleibenden Rumpfniveau des ionisierten Atoms. Endzustandsenergien sind somit beeinflusst von der Abschirmung dieses Loch-Niveaus durch die umgebenden Elektronen. Für Halbleiter wird im allgemeinen davon ausgegangen, daß die dielektrische Abschirmung für die Oberflächenatome und Volumenatome identisch ist [27]. Deshalb wird angenommen, daß der „Core-level Shift“ ausschließlich durch Unterschiede im Anfangszustand des Elektrons erklärt werden kann. Somit wird diese Energieverschiebung auf lokale Ladungsverschiebungen und Madelung-Energieverschiebungen zurückgeführt.

Für Spektren der Silizium-Rumpfelektronen im Fall der SiC-Oberflächen gibt es generell Beiträge der Volumen- als auch der Oberflächenatome. Die Oberflächenbeiträge werden durch die verschiedenen unterschiedlichen Besetzungsplätze auf der Oberfläche erzeugt. Da die Energieunterschiede dieser Signale meist nur wenige zehntel Elektronenvolt auseinander liegen, eignen sich nur Messungen mit hoher Energieauflösung zu ihrer Identifikation. Für einige Rumpfniveaus ist die natürliche Linienbreite und auch die Verbreiterung durch Phononen-Streuungen jedoch so groß, daß diese Verschiebungen auch nicht mit hoher experimenteller Auflösung nachgewiesen werden können. Die meisten Elemente zeigen allerdings eine scharfe Rumpfniveaulinie.

Mit Synchrotronstrahlung und modernen Röntgenoptiken kann die erforderliche Energieauflösung und hohe Oberflächenempfindlichkeit erreicht werden. Dabei nutzt man die bereits in Abbildung 5 gezeigte Tatsache aus, daß die mittlere freie Weglänge der angeregten Photoelektronen im Festkörper von ihrer kinetischen Energie abhängt. Am Synchrotron ist es möglich, die Photonenenergie vorzuwählen und dabei die kinetische Energie der Elektronen, die aus einem zu untersuchenden Rumpfniveau angeregt wurden, zu verändern. Zusammen mit einer Variation des Emissionswinkels der

detektierten Elektronen kann auf diese Weise die Oberflächenempfindlichkeit bis auf weniger als 4 Å gesteigert werden.

In einem einfachen Modell gehorcht der Photoemissionsstrom aus einer Tiefe z des Festkörpers folgender Gleichung:

$$(3.5) \quad I(z) = I(0) \cdot \exp\left(\frac{-z}{\lambda \cdot \cos\theta}\right).$$

λ ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen. θ ist der Emissionswinkel der Elektronen im Kristall. Beugungseffekte der emittierten Elektronen können allerdings selektiv die Emission der Signalbeiträge von bestimmten Besetzungsplätzen erhöhen oder verringern. Dies erschwert genaue quantitative Aussagen über die Oberflächensammensetzung. Solche Beugungseffekte können nur dann vermieden werden, indem ein Analysator mit einem sehr großen Akzeptanzwinkel genutzt wird.

Um überhaupt quantitative Informationen über die Energieunterschiede und Intensitäten einzelner Signalbeiträge zu erhalten, ist es notwendig die Spektren in die verschiedenen Signalkomponenten zu zerlegen. Diese Kurvenanpassung der experimentellen Daten mit einem theoretischen Spektrumsverlauf wird mit einem Computerprogramm mit der *least-square*-Methode durchgeführt [28]. Als theoretische Kurvenform eines Signalbeitrages wird dazu eine Voigt-Funktion, also eine Faltung einer Gauß- mit einer Lorentz-Funktion, gewählt. Die Lorentz-Verbreiterung ist Folge der endlichen Lebensdauer des angeregten Zustandes. Die experimentelle Auflösung und Beiträge von Phononen ergeben einen gaußförmigen Signalverlauf. Unordnung und Inhomogenitäten auf der Oberfläche führen ebenfalls zu einer Gauß-Verbreiterung der Signale, jedoch können diese Beiträge durch sorgfältig präparierte Proben minimiert werden.

Ein nicht zu vernachlässigender Anteil am Spektrumsverlauf wird durch den Untergrund der inelastisch gestreuten Photoelektronen und Sekundärelektronen verursacht. Der Untergrundabzug kann durch Funktionen mehrerer Polynome oder mit einem exponentiellen Ansatz durchgeführt werden. Die hier vorgenommene Anpassung mit einem integralen Untergrund (sog. Shirley-Background [29]) zeigt jedoch in vielen Fällen die besten Ergebnisse.

Für die Prozedur der Spektrumsanpassung werden die Energiewerte und Intensitäten der einzelnen Komponenten so lange verändert bis eine maximale Übereinstimmung zwischen experimentellen Daten und dem theoretischen Kurvenverlauf besteht. Die Eingabeparameter sind dabei die Anzahl der Signalkomponenten, die jeweiligen Energiebreiten, der Energiewert der Spin-Bahn Aufspaltung und die damit verbundenen Intensitätsverhältnisse. Alle Werte können manuell verändert werden, müssen jedoch mit großer Sorgfalt ausgewählt werden, um sinnvolle Ergebnisse zu erhalten.

Für zuverlässige Resultate dieser Signalanpassungen ist es notwendig verschiedene Spektren zu analysieren und dabei zu überprüfen, ob die vorgenommene Komponen-

tenzerlegung für alle Spektren konsistente Ergebnisse liefert. Spektren, die mit unterschiedlichen Photonenenergien und unter verschiedenen Emissionswinkeln erhalten wurden, sollten dabei nur Veränderungen in den Signalintensitäten aufweisen. Eine Identifikation der Signalbeiträge wird durch Verändern der Oberflächenempfindlichkeit ermöglicht.

Aus der geschilderten Vorgehensweise ergeben sich die Anzahl der Komponenten, ihre Energiepositionen und Intensitäten. Diese können in direkter Weise zu einer Lösung der atomaren Struktur der Oberfläche beitragen. Von besonderem Interesse ist hierbei der Vergleich mit theoretischen Modellen der Oberflächenrekonstruktionen.

5 Experimenteller Aufbau

5.1 Meßapparatur in Dortmund

Alle hier vorgestellten Messungen an 6H-SiC(0001)-Probenoberflächen wurden in Dortmund durchgeführt. Die dazu benutzte UHV-Apparatur wurde ursprünglich im IBM Zurich Research Laboratory in Rüschlikon, Schweiz, aufgebaut. Es handelt sich um ein 3-Kammersystem, das aus Schleusen-, Präparations- und Analysekommer besteht. Einzelheiten der Apparatur wurden bereits an anderer Stelle veröffentlicht [30,31]. Deshalb wird hier nur auf die für die Messungen relevanten Details näher eingegangen.

Der Basisdruck in der Präparations- als auch in der Analysekommer beträgt $5 \cdot 10^{-11}$ mbar. Alle wesentlichen Präparationsschritte wurden in der Präparationskommer durchgeführt. Dazu war diese Kommer mit einer Verdampferquelle für Silizium ausgestattet. Die Probe konnte auch während des Aufdampfvorgangs durch beidseitige elektrische Kontaktierung direkt geheizt werden. Eine Kontrolle der Oberflächensymmetrie der Proben erfolgte in der Analysekommer. Dazu stand ein LEED System der Firma Perkin-Elmer zur Verfügung. Dieses wurde ebenfalls zur Ausrichtung der Probe genutzt.

Kernstück der Analysekommer ist ein hemisphärischer Analysator vom Typ LHS 10 der Firma Leybold. Dieser wurde sowohl für die Auger-Elektronenspektroskopie als auch für die Photoemissionsmessungen genutzt. Bei ersterem wurde die Probe durch einen hochenergetischen Elektronenstrahl (3 keV) aus einer Elektronenquelle angeregt, der unter einem Einfallswinkel von 45° auf die Probe traf. Es wurden normal emittierte Auger-Elektronen gemessen. Im zweiten Fall, der winkelaufgelösten Valenzbandspektroskopie mit ultraviolettem Licht (ARUPS) wurde das dazu erforderliche Licht in einer differentiell gepumpten, zur Analysekommer fensterlosen Gasentladungslampe (Leybold) erzeugt. Durch die Verwendung verschiedener Gase konnte die Photonenenergie variiert werden; es kamen dabei die Linien Ne I ($h\nu = 16.85$ eV) und He I ($h\nu = 21.2$ eV) zum Einsatz. Das Auflösungsvermögen konnte durch Messung der Fermi-Kante einer Tantal-Folie auf 150 meV abgeschätzt werden. Durch Einsatz einer geeigneten Blende ergab sich eine Winkelauflösung des Spektrometers von $\pm 2^\circ$.

Der Meßaufbau der inversen Photoemission (IPES) besteht aus einer Elektronenquelle und einem Photonendetektor. Beide sind ebenfalls in der Analysekommer untergebracht. An eine Elektronenkanone, welche für IPES-Messungen eingesetzt werden soll, sind folgende Anforderungen zu stellen: Kleine Energiebreite und kleine Winkeldivergenz bei möglichst hoher Stromstärke in dem relevanten Energiebereich von 0 eV bis 30 eV. Diese hohen Anforderungen werden von der eingesetzten Erdmann-Zipf-Elektronenkanone [32] gut erfüllt. Die Elektronenkanone besteht aus einer kommerziellen Bariumoxid-Kathode mit einem Wehneltzylinder und vier Linsen-

elementen. Die letzte Linse ist auf Erdpotential gelegt, um den Raum zwischen Probe und der Elektronenquelle möglichst feldfrei zu halten. Die Elektronenenergie wird durch eine digitale Spannungsquelle der Firma Rohde-Schwarz über das Linsensystem eingestellt. Im Meßbetrieb wird die Spannungsquelle mit dem Labor-PC über eine GPIB-Schnittstelle (IEEE-488) angesteuert.

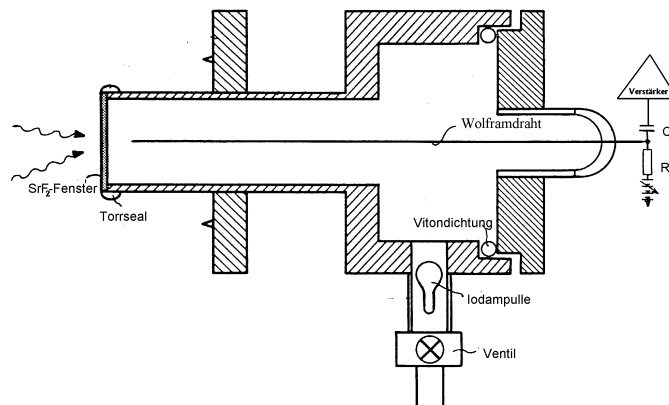


Abb 7: Schnitt durch den Photonendetektor.

Der Photonendetektor ist in Abbildung 7 dargestellt, er stellt eine modifizierte Version eines Geiger-Müller-Zählrohrs dar (Dose-Typ [33]). Im wesentlichen besteht der Detektor aus einem hohlen Stahlzylinder von etwa 2 cm Durchmesser mit einem zentrisch angebrachten Wolframdraht von 1.5 mm Durchmesser. Als Eintrittsfenster für die Photonen dient ein Strontiumfluorid-Einkristall (SrF_2), welcher mit einem vakuumtauglichen Kleber (Torrseal) angebracht ist. Das Zählrohr ist mit Helium und Jod gefüllt. Das in der Gasphase befindliche Jod dient als Ionisierungsmedium. Das Zählrohr arbeitet so als Energiebandpaß mit einer mittleren Photonenenergie von 9.5 eV und einer Bandbreite von 0.4 eV. Dabei wird die niederenergetische Grenze durch die Ionisierungsenergie des Jods und die obere Grenzenergie durch die Absorptionskante des Strontiumfluorids festgelegt (siehe Abbildung 8) [34].

Wie auch beim Geiger-Müller-Zähler wird ein Ionisierungsereignis detektiert, indem man zwischen Detektorzylinder und Elektrode eine hohe Spannung (ca. 600 V) anlegt. Ein einfallendes Lichtquant, das ein Jodmolekül ionisiert, kann dadurch eine Elektronenlawine auslösen. Der hierdurch bedingte kurzzeitige Spannungsabfall kann kapazitiv ausgekoppelt werden und mit einem Zähler registriert werden. Helium im Detektor wird als Puffergas genutzt, das die thermische Beweglichkeit der Jod-Ionen verringert. Diese werden somit schneller neutralisiert und die Totzeit des Detektors verkürzt.

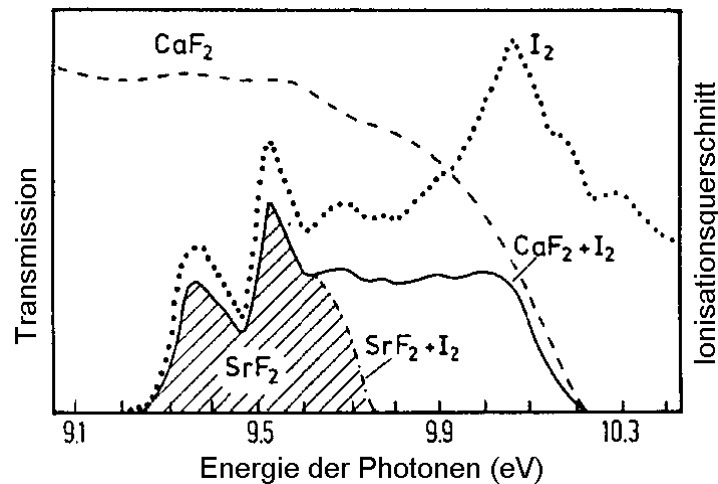


Abb. 8: Spektrale Nachweiswahrscheinlichkeit des Jod-Zählrohrs mit SrF₂- bzw. CaF₂-Fenster [34].

Für eine optimale Funktion des Detektors ist es notwendig, sowohl das Jod als auch das Helium in reiner Form einzufüllen. Details der dabei angewandten Vorgehensweise finden sich in der angegebenen Diplomarbeit [31]. Da das eingefüllte Jod chemisch sehr reaktiv ist und damit die Zählcharakteristik des Detektors auf Dauer verschlechtert, muß das Zählrohr nach einigen Monaten vollständig neu präpariert werden. Der Hauptvorteil des genutzten Helium / Jod-Gemisches liegt in der verbesserten Energieauflösung für Photonen im Vergleich zu anderen Detektorvarianten. Insgesamt hat die IPES-Apparatur ein gemessenes Auflösungsvermögen von 350 meV bei einer Wellenvektorauflösung von 0.08 \AA^{-1} .

Die Kombination der beiden komplementären Photoemissionsmethoden ARUPS und IPES in einer Apparatur bringt erhebliche Vorteile. Sowohl die unbesetzte als auch besetzte Bandstruktur in der Nähe des Fermi-Niveaus ist somit an derselben Probe zugänglich. Ausgenutzt wurde dies im Rahmen dieser Arbeit bei den Untersuchungen der 6H-SiC(0001)-Oberflächen. Hierbei war eine direkte Bestimmung der Oberflächenbandlücke möglich.

5.2 Strahllinie 33 in Lund, Schweden

PES-Messungen an den (2×1) - und $c(4 \times 2)$ -rekonstruierten 3C-SiC(001)-Oberflächen wurden an der seit 1997 bestehenden Strahllinie 33 am Synchrotronlabor Max-Lab in Schweden durchgeführt [35]. Diese Beamline wird hauptsächlich für winkelaufgelöste Photoelektronenspektroskopie von Festkörpern in einem Photonenbereich von 15 bis 200 eV eingesetzt. Zusätzlich zu den Valenzbanduntersuchungen

können auch Messungen der Rumpfniveaus mit hoher Energie- und Winkelauflösung vorgenommen werden.

Der schematische Aufbau der Strahllinie ist in Abbildung 9 dargestellt. Die Synchrotronstrahlung eines Dipol-Ablenkmagneten im 550 MeV-Speicherring MAX I wird mit einem sphärischen Gittermonochromator monochromatisiert. Dieser besitzt einen festen Winkelakzeptanzbereich von $2\theta = 162^\circ$. Der Austrittsspalt S2 ist beweglich, so daß immer eine Fokussierung der Monochromatorstrahlung gewährleistet ist. Durch Wahl einer der drei verfügbaren Gitter (300 1/mm, 700 1/mm, 1500 1/mm) wird der Energiebereich vorgewählt. Mit zwei ebenen fokussierenden Spiegeln vor und einem toroidalen Spiegel nach dem Monochromator wird letztendlich eine Lichtfleckgröße von $2 \times 1 \text{ mm}^2$ auf der Probe erreicht. Die Energieauflösung des Monochromatorteils wird wesentlich von den eingestellten Blendenweiten von S1 und S2 beeinflusst. Für höhere Lichtintensitäten auf der Probe müssen diese erweitert werden, jedoch geht dies zu Lasten der Energieauflösung im Experiment.

Eine Besonderheit der Strahllinie stellen die beiden parallel zueinander angeordneten Spiegel vor der letzten Fokussiereinheit dar. Durch geschickte Wahl des Reflektionsmaterials (Al, Si, C) und streifendem Lichteinfall werden die bei der Monochromatisierung entstehenden Photonen höherer Ordnung aus dem Photonenspektrum ausgeblendet (HOLS, high order light suppression).

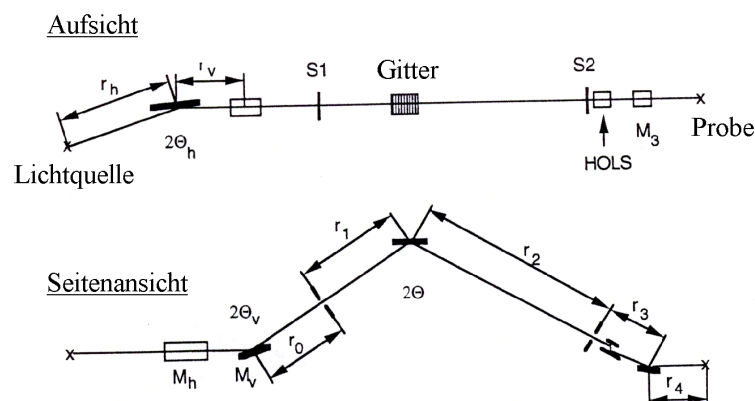


Abb. 9: Schematischer Aufbau der Strahllinie 33.

Die Experimentierstation besteht aus einem kommerziell erhältlichen Vakuumsystem der Firma VG Microtech [36]. Bestandteil sind Schleusenkommer, Präparationskommer und eine Analysatorkammer. Zusätzlich können in einer weiteren Vakuumkommer Proben geparkt werden. In den Hauptkammern der Apparatur wurde bei allen Messungen ein Basisdruck von $\sim 7 \cdot 10^{-11}$ mbar gemessen.

Die Präparationskammer ist mit einem LEED-System und einer Gaseinlaßvorrichtung ausgerüstet. Alle Präparationsarbeiten wurden in dieser Kammer durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden zu Beginn der Experimente ein Silizium-Verdampfer und eine Schwingquarzwaage zur Aufdampftraten-Bestimmung eingebaut.

Nach erfolgter Präparation wurde die Probe für die eigentlichen Messungen in die Analysatorkammer eingeschleust. Auch hier konnte zur schnellen Kontrolle des Präparationszustandes der Probe auf ein LEED-System zurückgegriffen werden. Herzstück der Analysatorkammer ist der 75 mm Halbkugelanalysator ARUPS 10 [37], ebenfalls von VG Microtech. Dieser ist auf einem Goniometer aufgebaut. Dadurch ist der Analysator sowohl in der horizontalen als auch vertikalen Ebene schwenkbar. Die Spektrenaufnahme unter verschiedenen Winkeln wird somit, anders als in der ARUPS / IPES-Apparatur in Dortmund, durch Drehen des Analysators um eine fest eingestellte Probenposition vollzogen. Dies hat den Vorteil, daß die Geometrie zwischen einfallender Synchrotronstrahlung und Probe immer gleich bleibt. Ein elektronisches Linsensystem des Analysators erlaubt eine wählbare Winkelauflösung zwischen $\pm 0.4^\circ$ bis $\pm 2.0^\circ$. Die hier gezeigten Spektren sind alle mit einer Winkelakzeptanz von $\pm 2.0^\circ$ aufgenommen worden. Die Energieauflösung, die sich sowohl aus der Monochromator-Energieauflösung und der Spektrometerauflösung zusammensetzt, lag für die hier genutzten Photonenenergien von 14 bis 35 eV der Valenzbandmessungen zwischen 70 und 120 meV. Die Spektren der Rumpfniveaus wurden mit Auflösungen von weniger als 100 meV aufgenommen.

6 Messungen an 3C-SiC(001)-Oberflächen

6.1 Übersicht über bisherige Arbeiten

Die (001)-Oberfläche des kubischen Polytyps gehört zu den am besten theoretisch wie experimentell untersuchten SiC-Oberflächen [38,39]. Sie ist eine polare Oberfläche, d. h. im Falle idealer Terminierung des Volumens herrscht an der Oberfläche eine Atomsorte vor. In Abhängigkeit von der Stöchiometrie zeigt die (001)-Oberfläche eine Reihe von Rekonstruktionen. Die Kohlenstoff-terminierte Oberfläche zeigt eine $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion, während für die Silizium-terminierte Oberfläche sowohl (2×1) - als auch $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktionen beobachtet werden. Weitere Adsorption von Si auf der Oberfläche führt zu (5×2) - und (3×2) -Beugungsmustern.

Neben den oben erwähnten wurden vereinzelt weitere Rekonstruktionen beschrieben. Hara et al. [40] beobachteten eine (7×2) -Rekonstruktion, deren Si-Gehalt zwischen denen der (5×2) - und (2×1) -Überstrukturen liegt. Im selben Stöchiometriebereich fanden Douillard et al. [41] eine (8×2) -Rekonstruktion.

Für die $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion ist das Modell der C_2 -Gruppen in Brückenposition, wie es von Powers et al. [42] vorgeschlagen wurde, etabliert. Das von Bermudez und Kaplan [43] zunächst angenommene Modell der versetzten C-Dimere ist nicht mit späteren experimentellen Ergebnissen [44] verträglich. Neueste Messungen von Yeom et al. [45] zeigen, daß die C-Dimere sogar durch eine außergewöhnliche 3-fach-Bindung stabilisiert werden.

Trotz der Vielzahl an Untersuchungen sind die Strukturen der anderen Rekonstruktionen noch nicht endgültig aufgeklärt.

Zu den am besten untersuchten Rekonstruktionen gehört sicherlich die (3×2) -Oberfläche. Allerdings haben eine Vielzahl von Veröffentlichungen sowohl mit experimentellen als auch theoretischen Ergebnissen keine Strukturklärung erbracht. Drei Modelle für die (3×2) -Rekonstruktion werden zur Zeit diskutiert. Semond et al. [46] favorisieren aufgrund ihrer rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen ein Modell mit einer Si-Bedeckung von $\theta_{Si} = 1/3$ Monolage (ML). Dieses Modell wird in einer neueren theoretischen Untersuchung von Pizzagalli et al. favorisiert [47]. Dayan [48] und Hara et al. [40] bevorzugen hingegen ein Modell mit $\theta_{Si} = 2/3$ ML. Dieses Modell wird von hochauflösenden Photoemissionsexperimenten von Yeom et al. [49] gestützt. Dahingegen geht eine kürzlich erschienene theoretische Untersuchung der (3×2) -Rekonstruktion von Lu et al. [50] von einem völlig neuen dritten Oberflächenmodell aus. In den theoretischen Berechnungen dieser Gruppe erwies sich eine Bedeckung von $\theta_{Si} = 1$ ML als die stabilste Konfiguration. Die Siliziumatome ordnen sich dabei auf der Oberfläche in 2 Lagen in der sogenannten *two adlayer asymmetric-dimer* (TAADM) Anordnung an.

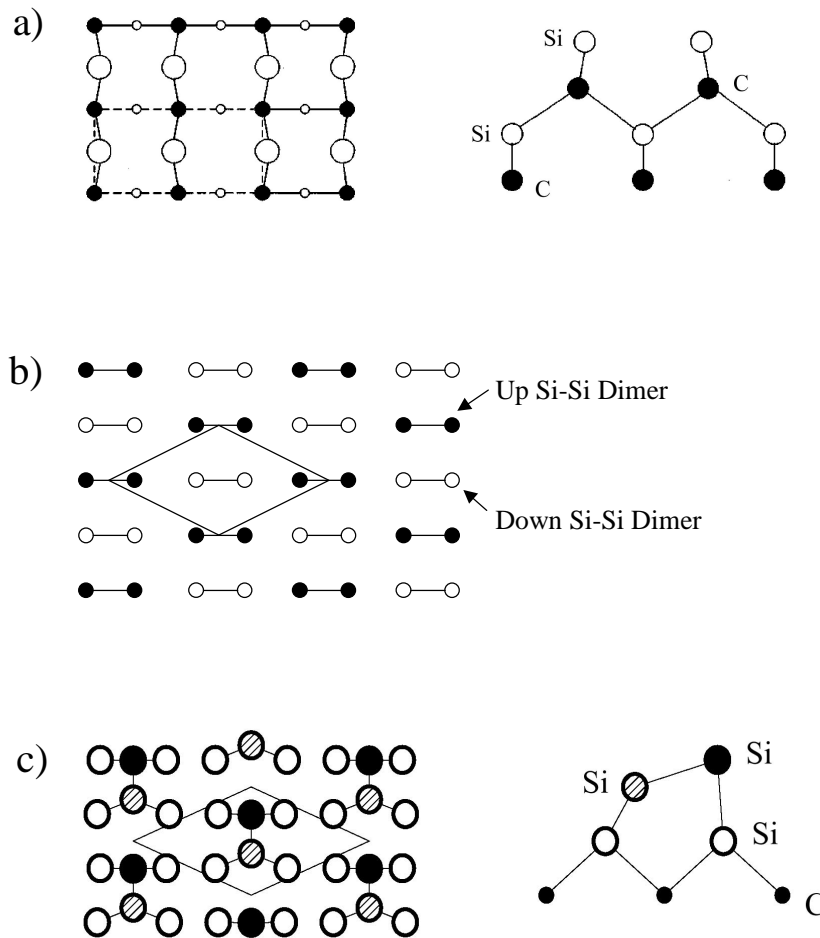


Abb. 10: Darstellung der verschiedenen Rekonstruktionsmodelle der 3C-SiC(001)-Oberfläche. Die Modelle sind nicht maßstabsgerecht dargestellt: a) 1-ML 2×1 -Modell; b) $c(4 \times 2)$ -AUDD-Modell; c) $c(4 \times 2)$ -MRAD-Modell. Die Oberflächeneinheit zelle ist gestrichelt für die (2×1) -Rekonstruktion bzw. durchgezogen für die $c(4 \times 2)$ -Modelle eingezeichnet.

Auch die Struktur der (2×1) - und $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktionen sind noch nicht endgültig geklärt. Allerdings wurde schon früh klar, daß beide Oberflächen sehr eng miteinander verwandt sind und durch ähnliche Rekonstruktionsmodelle erklärt werden müssen.

Frühe LEED und AES-Untersuchungen von Kaplan [51] zeigten, daß beide Oberflächen mit einer Si-Monolage terminiert sind. Deshalb nahm er an, daß die Oberflächenstrukturen analog zu den bekannten Rekonstruktionen der Si(001)- und Ge(001)-Oberflächen aufgebaut sind. Von diesen Oberflächen ist bekannt, daß sich Reihen mit geneigten Si-Dimeren an der Oberfläche ausbilden (d. h. die Dimerbildung

ist nicht horizontal, man bezeichnet dies als „buckling“). Der Übergang von der (2×1) - zur $c(4 \times 2)$ -Symmetrie wäre dann im Rahmen eines Ordnungs-Unordnungs-Phasenübergangs benachbarter Dimere erklärbar. In der geordneten Phase sind dann benachbarte Dimere in Gegenrichtung verkippt. Nachfolgende theoretische und experimentelle Untersuchungen [52,53,54,55] unterstützten zuerst diese Annahme für die (2×1) und $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktionen der SiC(001)-Oberfläche. Hara et al. [52] bestätigte in Messungen mit Ionenstreuung die identische Bedeckung der (2×1) - und $c(4 \times 2)$ -Oberflächen mit 1 Monolage Silizium.

Erste Unstimmigkeiten mit dem bis dahin bekannten Dimermodell beobachtete Shek [56]. Sie fand eine stabile $c(4 \times 2)$ -Struktur, deren LEED-Muster schwache zusätzliche (2×2) -Reflexe aufwies und bezeichnete diese Mischphase als $c(4 \times 2)^*$. Jedoch konnten die gemessenen Si 2p-Rumpfniveau-Spektren unter Einbeziehung des Dimermodells mit 1 Monolage Si nicht problemlos erklärt werden. Außerdem beschrieb Shek die (2×1) -Oberflächenrekonstruktion als eine defekte $c(4 \times 2)$ -Struktur mit unvollständiger Si-Bedeckung.

Neuere *ab initio* Rechnungen [57,58,59] konzentrierten sich im Fall der (2×1) -Rekonstruktion auf ein etwas anderes Modell. Hierbei weicht die Länge der Dimere nur geringfügig von dem Abstand der Si-Atome im Volumen ab (Abbildung 10 a). Darüber hinaus sind die Dimere symmetrisch, d. h. es findet keine Verkipfung statt. Dieses Modell wird im folgenden als „1-ML 2×1 -Modell“ bezeichnet. In den berechneten elektronischen Bandstrukturen dieses Modells zeigt das oberste besetzte Band eine ausgeprägte Dispersion von 1 eV entlang der $\bar{\Gamma}-\bar{J}'$ Richtung. Dies konnte jedoch in den ersten winkelaufgelösten Photoemissionsmessungen nicht bestätigt werden. Statt dessen zeigen die Resultate von Käckell et al. [60,61] dispersionslose Oberflächenzustände.

Das Bild der symmetrischen Dimere wird nur teilweise durch STM-Untersuchungen von Soukiassian et al. [62] an der $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion gestützt. Durch Vergleich ihrer STM-Bilder mit theoretischen Simulationen finden sie ebenfalls symmetrische Dimere mit einer Dimerlänge von 2.73 \AA wie im 1-ML 2×1 -Modell. Darüberhinaus beobachteten sie jedoch, daß die $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion nicht durch entgegengesetzte Neigung benachbarter Dimere, sondern vielmehr durch einen Höhenunterschied der Dimere parallel zur Oberflächennormalen verursacht wird. Sie bezeichnen diesen neuen Rekonstruktionsmechanismus als *alternatively up and down dimers* (AUDD) Modell (Abbildung 10 b). Interessanterweise fanden sie auf der gleichen Oberfläche in Gebieten hoher Defektdichte Bereiche, die eine (2×1) -Symmetrie aufwiesen. Sie vermuteten daher, daß die (2×1) -Rekonstruktion durch Defekte verursacht wird, während die ideale Oberfläche eine $c(4 \times 2)$ -AUDD-Konfiguration zeigt.

Um die vorhandenen Unterschiede in Experiment und Theorie zu verstehen sind weitere theoretische Berechnungen durchgeführt worden. Catellani et al. [63] fanden heraus, daß eine (2×1) -Rekonstruktion unter Spannung steht und fehlende Dimere

diese Spannung abbauen können. Ein weiteres Ergebnis war, daß sich die $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion erst ausbildet, wenn zusätzliche Spannungen ausgeübt werden, wie sie zum Beispiel durch die Gitterfehlanpassung an der Si / SiC-Grenzfläche der verwendeten Proben entstehen können. Ihre Berechnungen führten zu der Annahme, daß durch diese Art von Spannungen sich auf der Oberfläche anstatt einer (2×1) -Struktur mit schwach ausgebildeten Dimeren eine $c(4 \times 2)$ -AUDD-Rekonstruktion einstellt. Jedoch sind die gewachsenen SiC-Schichten der experimentell verwendeten Proben normalerweise mehrere Mikrometer dick, so daß auf solche Weise entstehende Spannungen unwahrscheinlich erscheinen.

Neueste Berechnungen von Lu et al. [64] zeigen eine andere Variante auf. Sie schlagen ein neues Modell für die $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion vor (Abbildung 10 c). Die sogenannte *missing-row asymmetric-dimer* (MRAD) Anordnung besitzt in ihren Berechnungen eine niedrigere totale Energie als das oben genannte 1-ML 2×1 -Modell und das AUDD-Modell. Ausgehend von einer zusätzlichen Bedeckung von 0.5 ML Si auf der mit Silizium terminierten Oberfläche, ordnen sich im MRAD-Modell die obersten Silizium-Atome in verkippten Dimerreihen zu einer resultierenden $c(4 \times 2)$ -Periodizität an.

Die nachfolgend beschriebenen detaillierten Photoemissionsmessungen mit Synchrotronstrahlung sowohl an (2×1) - als auch an $c(4 \times 2)$ -rekonstruierten 3C-SiC(001) Proben stellen einen weiteren unabhängigen Test der beschriebenen theoretischen Modelle dar. Große Teile der gezeigten Ergebnisse sind bereits an anderer Stelle veröffentlicht worden [65,66,67]. Die durchgeführten Experimente an der (2×1) -Rekonstruktion erfolgten erstmalig mit Synchrotronstrahlung und mit hoher Energieauflösung. Für die 3C-SiC(001)- $c(4 \times 2)$ Oberfläche ist bisher keine detaillierte experimentelle Untersuchung der besetzten elektronischen Bandstruktur bekannt. Der am Ende des Kapitels durchgeführte Vergleich der erhaltenen Valenzbandspektren und Rumpfniveau-Spektren liefert zum ersten Mal direkte Ergebnisse über die sowohl im Experiment als auch in der Theorie vermutete Ähnlichkeit der (2×1) - und $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktionen.

6.2 Proben und Präparation

Bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben handelte es sich um kubische SiC-Schichten ($\sim 3 \mu\text{m}$), die mittels Gasphasenepitaxie (CVD) auf (001)-fehlorientierten Si-Substraten abgeschieden worden sind. Sie wurden am Electrotechnical Laboratory (Tsukuba, Japan) hergestellt und mir freundlicherweise von Dr. Shiro Hara überlassen. Die CVD-Schichten sind infolge des Wachstumsprozesses mit Stickstoff n -dotiert.

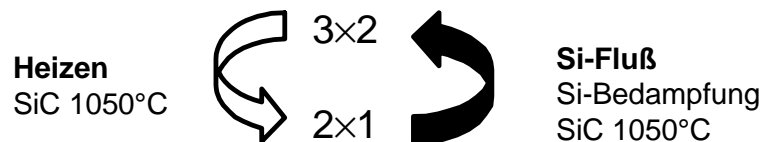


Abb. 11: Präparation der (2×1) -Oberflächenrekonstruktion.

Für die Präparation der (2×1) -Oberflächenrekonstruktion wurde eine Methode gewählt, die von vielen anderen Gruppen bereits erfolgreich angewandt wird [51]. Vor dem Einschleusen wurden die Proben in Aceton entfettet und natürliches Oxid durch einen kurzen Dip in 10%-iger HF-Lösung entfernt. Im UHV wurden die Proben zunächst bis $600 \text{ }^\circ\text{C}$ entgast und dann bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ durch weiteres Ausheizen von Verunreinigungen befreit. Danach konnte im LEED-Muster eine eindomänige (3×2) -Rekonstruktion beobachtet werden. Weiteres Heizen der Probe auf $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ überführte die Oberfläche in die Silizium-ärmere (2×1) -Oberflächenrekonstruktion. Zur Reduktion des verbliebenen Restoxids wurden die Proben dann im Si-Dampfstrahl bei $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ geheizt. Je nach Dauer des Si-Angebots zeigten die Proben nach diesem Schritt wiederum eine (3×2) -Rekonstruktion im LEED-Muster. Abhängig von der zur Verfügung gestellten Si-Menge beim Bedampfen und der Heizzeit, ergaben sich entweder die (3×2) , (2×1) oder sogar die $c(4 \times 2)$ -Oberflächenrekonstruktionen. Allerdings konnte mit dieser Präparationsmethode die $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion nicht reproduzierbar hergestellt werden.

Für die Herstellung der $c(4 \times 2)$ -Oberflächen wurde deshalb auf eine seltener angewandte Methode zurückgegriffen. Das Verfahren der sogenannten „atomic layer epitaxy (ALE)“ erfolgte nach einem von Hara et al. erfolgreich getesteten Ablauf und ist in Abbildung 12 schematisch dargestellt. Grundidee dieser Präparation ist es, neue Si-C-Doppellagen auf der Oberfläche aufzubauen. Dazu wurden Proben, die im LEED ein (3×2) -Muster zeigten, durch Heizen bei $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ in eine Silizium-ärmere (5×2) -Rekonstruktion überführt. Unter gleichzeitigem Heizen der Proben bei $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ wurden diese im weiteren Verlauf einer C_2H_4 -Gasdosis von 1000 Langmuir ausgesetzt. Dadurch wurde die Oberfläche in die Kohlenstoff-terminierte $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion umgewandelt. Weitere wie oben erläuterte Silizium-Aufdampfschritte führten dann zu

der angestrebten und im LEED sichtbaren $c(4 \times 2)$ -Oberflächenstruktur. Alternativ konnten mehrere Wachstumszyklen durchgeführt werden, um die bestmögliche $c(4 \times 2)$ -Struktur zu erzielen. Diese Technik wurde insoweit verfeinert, daß von jeder beliebigen Oberflächenrekonstruktion mittels Heizen, Begasung und Si-Bedampfung die $c(4 \times 2)$ -Struktur der Oberfläche reproduzierbar und mit sehr guter Reinheit präpariert werden konnte.

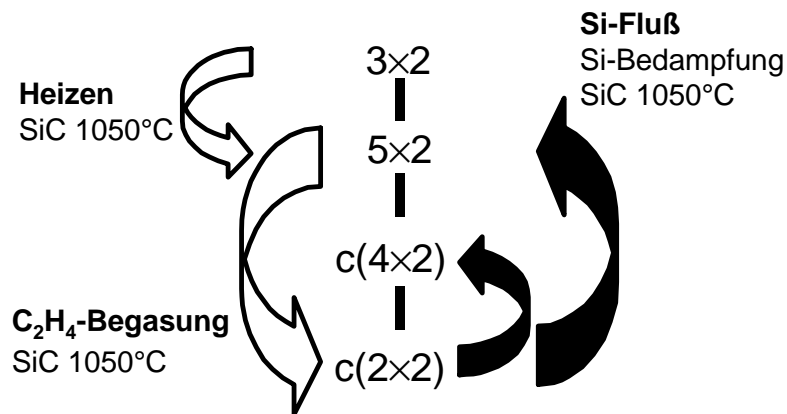


Abb. 12: Präparation der $c(4 \times 2)$ -Oberflächenrekonstruktion mit der ALE-Technik.

Auftretende Kontaminationen der Oberflächen konnten durch Heizen der Proben bei $900 \text{ }^\circ\text{C}$ zwischen den Messungen beseitigt werden. Die $c(4 \times 2)$ -rekonstruierten Proben zeigten jedoch innerhalb weniger Stunden erkennbare Veränderungen. Es wurde mit LEED ein Verschwinden der $c(4 \times 2)$ -Reflexe und eine langsam fortschreitende Veränderung hin zu einer (2×1) -Rekonstruktion beobachtet. Aus diesem Grund wurde diese Oberflächenrekonstruktion sorgfältig vor und nach jedem aufgenommenen Spektrum mit LEED überprüft. Die gefundenen LEED Muster beider Rekonstruktionen waren dabei in Übereinstimmung mit den in der Literatur gezeigten Abbildungen [51,56].

6.3 Elektronische Bandstruktur der (2×1) -Rekonstruktion

6.3.1 Experimentelle Ergebnisse

In Abbildung 13 sind Spektren der (2×1) -Rekonstruktion, in Normalemission aufgenommen, dargestellt. Spektren verschiedener Photonenanregungsenergien sind aus Gründen der Übersichtlichkeit übereinander aufgetragen. Unterschiedliche Zustände erscheinen in den Spektren. Auffallend sind die beiden mit B_1 und B_2 bezeichneten Strukturen bei niedrigen Energien. Diese Zustände können leicht als Volumenübergänge identifiziert werden, da sie in Abhängigkeit von der Photonenenergie dispergieren. Dies bedeutet, daß sich ihre Energie als Funktion von k_s (der Wellenvektorkomponente senkrecht zur Oberfläche) verändert. Im Gegensatz zu diesen Volumenbandstrukturen dürfen Oberflächenzustände keine Dispersion in Normalmission vorweisen, da k_s keine Quantenzahl der 2-dimensionalen Oberflächenbandstruktur ist. Bei einer Energie von -1.4 eV ist ein dispersionsloser Zustand S_1 zu beobachten. Basierend auf seiner konstanten Energielage für alle gezeigten Photonenenergien läßt sich S_1 zweifelsfrei einem Oberflächenzustand zuordnen. Zusätzlich wird die Emission aus diesem Zustand stark durch Kontamination der Oberfläche mit Restgasatomen beeinflusst. Dieses Verhalten bestätigt ebenfalls, daß es sich bei S_1 um einen Oberflächenzustand handelt.

Das Volumenband B_1 dispergiert für höhere Photonenenergien bis zu einer Maximalenergie von -1.7 eV unterhalb der Fermi-Kante E_F bevor es sich wieder zu niedrigeren Energien wegbewegt. Mit diesem Dispersionsmaximum kann sehr gut eine Abschätzung des Valenzbandmaximums (VBM) am Γ -Punkt vorgenommen werden. Wie in Abbildung 13 eingezeichnet, wird für die weitere Auswertung das VBM bei einer Energie von -1.7 eV festgelegt. In allen Messungen der (2×1) -Oberfläche wurde keine Verschiebung des Fermi-Niveaus als mögliche Auswirkung einer Aufladung der Probe beobachtet. Da die Volumenbandlücke von 3C-SiC bei einem Wert von 2.4 eV liegt, ist die Position der Fermi-Kante des Volumens nahe am Leitungsbandminimum angesiedelt. Dies ist für die verwendeten n-dotierten Proben erwartungsgemäß der Fall.

In anderen Photoemissionsexperimenten der 3C-SiC(001)-Oberflächen wurden etwas andere Positionen der Fermi-Kante und daraus resultierend abweichende Werte für das VBM gemessen. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß die zu bestimmende Position des VBM von der Probenpräparation und auch der Dotierung der Probe abhängig ist. Bermudez und Long [55] haben bei einer Kohlenstoff-terminierten $c(2 \times 2)$ -Oberfläche das VBM bei einer Energie von -2.0 eV gemessen, während Käckell et al. [60] einen Wert von ebenfalls -1.7 eV bei einer (2×1) -Oberfläche gefunden haben. Yeom et al. [68] geben einen Wert von -2.1 eV für das VBM einer (3×2) -Rekonstruktion an. Abgesehen von dieser Energiedifferenz zeigen die Spektren der letztgenannten Gruppe eine sehr gute Übereinstimmung im Dispersionsverlauf des Volumenbandes B_1 .

Eine logische Schlußfolgerung aus der gemessenen Lage des Valenzbandmaximums ist, daß der beobachtete Oberflächenzustand S_1 innerhalb der Volumenbandlücke lokalisiert ist.

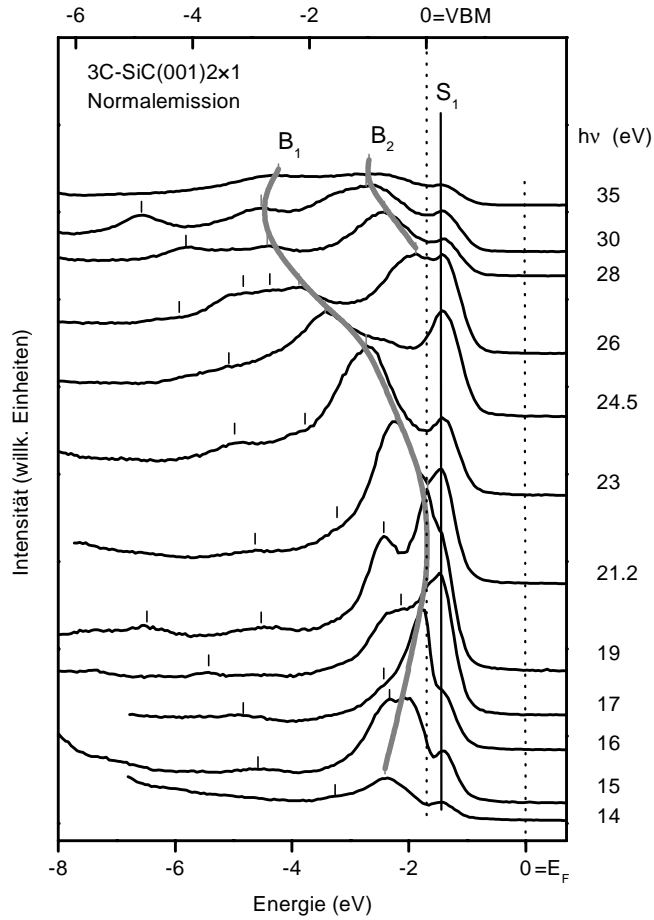


Abb. 13: Spektren der (2×1) -rekonstruierten Oberfläche in Normalemission für verschiedene Photonenenergien.

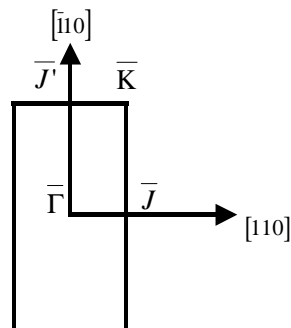


Abb. 14: Oberflächenbrillouinzone der (2×1) -Rekonstruktion mit zugehörigen Symmetriepunkten.

Die folgenden Messungen sind entlang den Hochsymmetrierichtungen der (2×1) -Oberflächenbrillouinzone (OBZ), wie in Abbildung 14 dargestellt, vorgenommen worden. Die Abbildungen 15 und 16 zeigen detaillierte ARUPS-Spektren, die mit Photonenenergien von jeweils 17 eV und 21.2 eV entlang der $[110]$ Richtung, d. h. der $\bar{\Gamma}-\bar{J}'$ Richtung der OBZ, gemessen worden sind. Peakpositionen sind mit Strichen oder Linien markiert. In der Abbildung 15 ist wiederum der bereits bekannte Oberflächenzustand S_1 erkennbar. Als Funktion der verschiedenen Emissionswinkel zeigt er praktisch keine erkennbare Dispersion. Die Spektren sind stark von dem bereits bekannten Band B_1 dominiert. Für positive Winkel erscheint B_1 bei Energien zwischen -1.8 eV und -2.7 eV. Eine schwache Schulter S_2 ist für Emissionswinkel θ_e größer als 32° bei einer Energie von ungefähr -2.4 eV erkennbar.

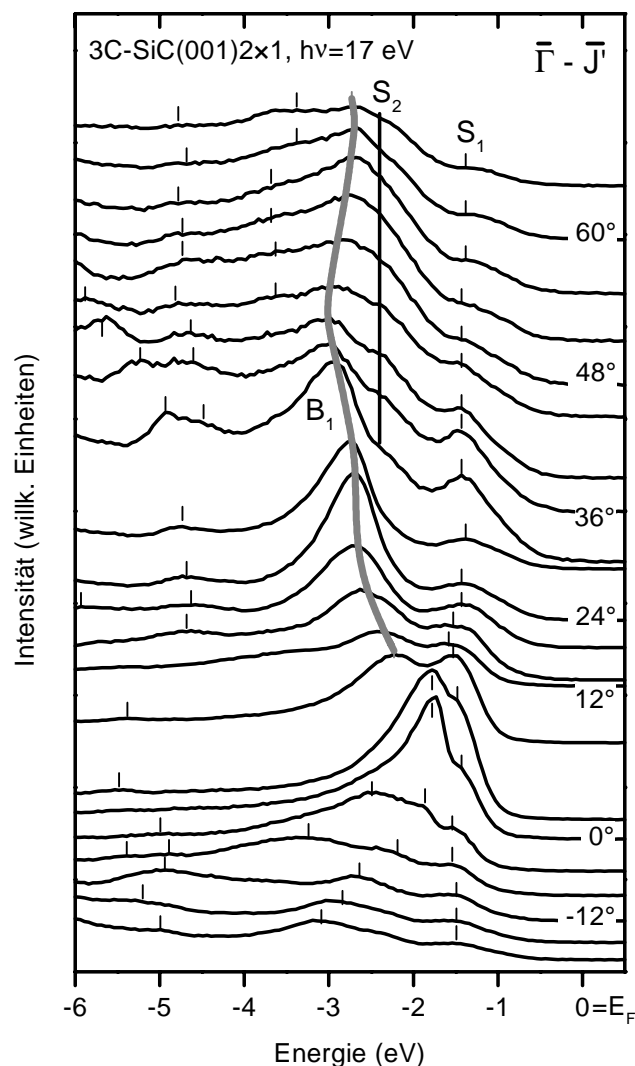


Abb. 15: Winkelaufgelöste Spektren der (2×1) -Rekonstruktion entlang der $[110]$ Richtung mit einer Photonenenergie von 17 eV.

Ähnliche Beobachtungen sind in Abbildung 16 erkennbar. Auch hier dominiert das Volumenband B_1 im Bereich der Normalemission. Wie von einem Volumenzustand zu erwarten, ist die Dispersion von B_1 für die beiden gewählten Photonenenergien jedoch verschieden. Der Zustand B_1 dispergiert bei der Photonenenergie von 21.2 eV schrittweise zu höheren Energien bis es schließlich bei 20° langsam verschwindet. Für höhere Emissionswinkel ist ein anderes Volumenband bei Energien zwischen -2 und -3 eV stärker dominierend. Der Zustand S_2 erscheint als eine schwache aber trotzdem gut auflösbare Struktur bei den Winkeln $15^\circ - 57^\circ$. Im Bereich höherer Winkel ist dieser Zustand nicht mehr sichtbar, da sich das Volumenband zurückbewegt und dann beide Bänder überlappen. Die genaue Herkunft des besetzten Bandes S_2 soll im weiteren Verlauf detaillierter betrachtet werden. Andere Strukturen, die in den Abbildungen 15 und 16 zu erkennen sind, sind auf Volumenbandübergänge zurückzuführen und werden im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter verfolgt.

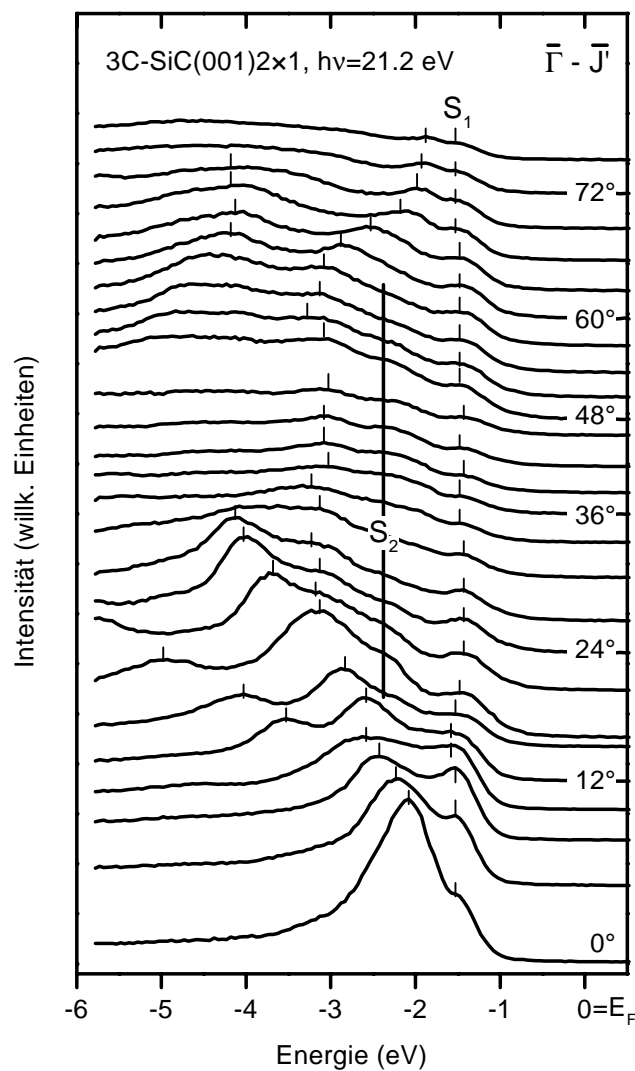


Abb. 16: Winkelaufgelöste Spektren der (2×1) -Rekonstruktion entlang der $[\bar{1}10]$ Richtung mit einer Photonenenergie von 21.2 eV.

Eine genaue Untersuchung der Dispersionen aller Strukturen, die entlang der [110] Richtung in den gezeigten Spektren gefunden wurden, erfolgt mit Abbildung 17. Mit offenen Kreisen markiert sind Strukturen, die in den Spektren mit der Anregungsenergie von 21.2 eV gefunden wurden. Die ausgefüllten Kreise bezeichnen Strukturen der 17 eV Spektren. Grau unterlegt ist die projizierte Volumenbandstruktur [58] auf die (2×1) -Oberfläche.

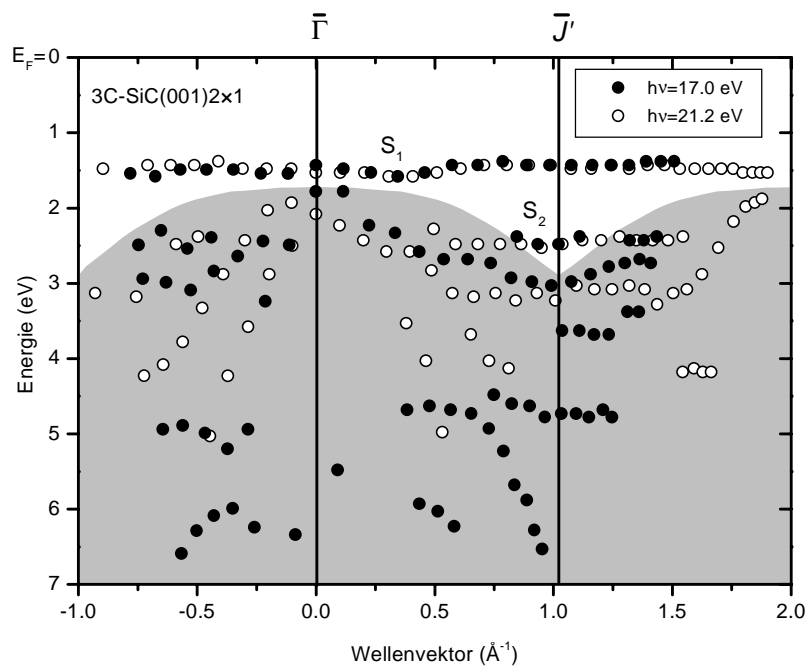


Abb. 17: Dispersionsschema der beobachteten Zustände entlang der $\bar{\Gamma} - \bar{J}'$ Richtung.

Erkennbar liegt der Oberflächenzustand S_1 innerhalb der Volumenbandlücke etwa 0.3 eV oberhalb des VBM. Wie bereits in den Spektren zu sehen, zeigt S_1 keine ausgeprägte Dispersion, sondern erscheint als flaches Band bei denselben Energien für beide gewählte Photonenenergien. Bei einer näheren Betrachtung der Daten für den zweiten Zustand S_2 fällt auf, daß dieser teilweise in der Volumenbandlücke liegt. Dieses Verhalten läßt ebenfalls vermuten, daß S_2 ein Oberflächenzustand bzw. Oberflächenresonanz ist. Diese Annahme wird durch die erkennbar gleiche Dispersion von S_2 für beide Photonenenergien bestätigt. Insgesamt liegt der Zustand S_2 dispersionslos bei einer Energie von -2.4 eV, also 0.7 eV unterhalb des VBM. Im Vergleich zu dem Oberflächenzustand S_1 ist die Emission für S_2 wesentlich geringer. Ein Ansteigen der Intensität von S_2 ist nur bei Annäherung desselben an die Brillouinzonegrenze zu beobachten. Eine merkliche Intensitätszunahme erfolgt ungefähr auf halbem Weg zwischen dem $\bar{\Gamma}$ und dem \bar{J}' Punkt. Für andere Werte des Wellenvektors überlappt S_2 mit dem dominanten Volumenband und verschwindet. Obwohl der Einfluß von Ober-

flächenkontaminationen auf den Zustand S_2 im Experiment nicht eindeutig geklärt werden konnte, wird S_2 im folgenden wegen seiner Energielage in der Volumenbandlücke als Oberflächenzustand / Oberflächenresonanz angesehen.

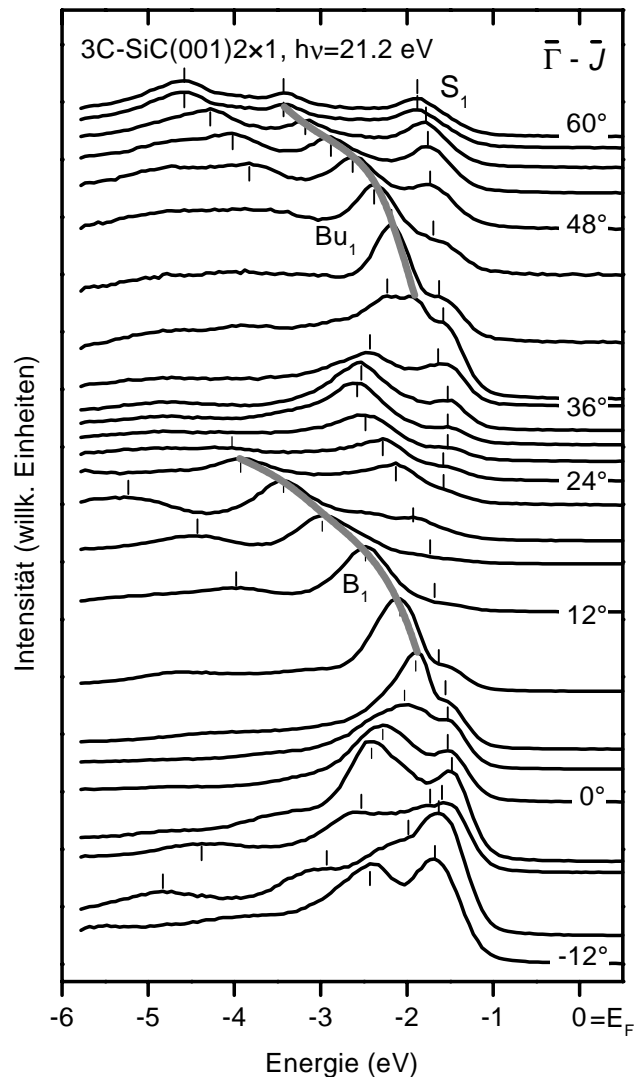


Abb. 18: Winkelaufgelöste Spektren der (2×1) -Rekonstruktion entlang der $[110]$ Richtung mit einer Photonenenergie von 21.2 eV.

Abbildung 18 zeigt Spektren, die bei einer Photonenenergie von 21.2 eV entlang der $[110]$ Richtung ($\bar{\Gamma}-\bar{J}$ Richtung der OBZ) aufgenommen worden sind. Wiederum ist der Oberflächenzustand S_1 bei nahezu allen Emissionswinkeln zu sehen. Die höchste Intensität erreicht er bei negativen Winkeln. Im Vergleich zur $\bar{\Gamma}-\bar{J}'$ Richtung zeigt der Zustand S_1 eine etwas ausgeprägtere Energiedispersion. Auffällig ist, daß der

(3×2) -Oberfläche eines 3C-SiC(001)-Festkörpers ist von einem ähnlichen Umklapp-Prozeß des obersten Volumenbandes berichtet worden [68].

Des weiteren ist in Abbildung 19 eine ausgeprägtere Dispersion des Oberflächenzustandes S_1 von ungefähr 0.3 eV auszumachen. Wie von einem Oberflächenzustand zu erwarten, ist seine Dispersion für beide Photonenergien identisch. Außerdem folgt S_1 klar der Periodizität der OBZ.

Ähnliche Messungen entlang der $\bar{J}' - \bar{K}$ Linie der OBZ zeigen, daß der Oberflächenzustand S_1 in diesem Brillouinzonebereich dispersionslos bei einer Energie von -1.5 eV liegt.

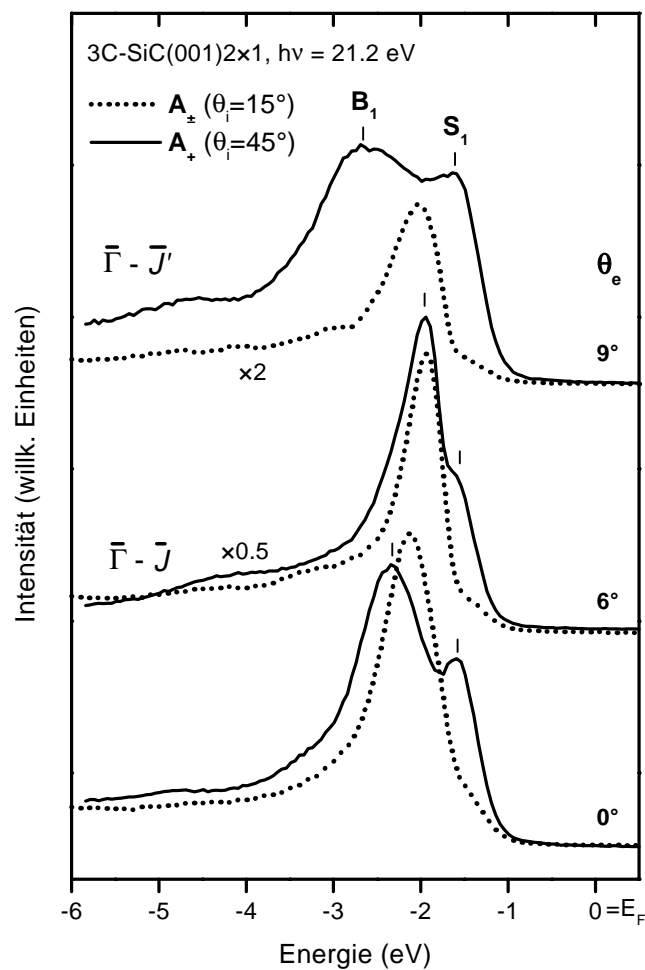


Abb. 20: Vergleich der polarisationsabhängigen Spektren unter Verwendung der Meßgeometrien A_+ und A_{\pm} bei einer Photonenergie von 21.2 eV. Die Spektren sind, wenn nicht anders angegeben, auf den einfallenden Photonenfluß normiert.

In einem weiteren Experiment wurde die Polarisationsabhängigkeit des Oberflächenzustandes S_1 sowohl in Normalemission als auch in nicht senkrechter Emission unter Einbeziehung der in Kapitel 4 erläuterten Meßgeometrien A_+ und A_{\pm} gemessen. In Abbildung 20 sind die ARUPS Spektren entlang der $\bar{\Gamma}-\bar{J}'$ und $\bar{\Gamma}-\bar{J}$ Richtung im direkten Vergleich für beide Meßgeometrien gezeigt. Die untersten Spektren sind in Normalemission für A_+ und A_{\pm} Geometrie aufgenommen worden. In diesem Fall unterscheiden sich beide Spektren nur im Einfallswinkel. Dieser beträgt für die A_+ Geometrie 45° , während für die A_{\pm} Anordnung ein Einfallswinkel von 15° vorlag.

Es ist leicht zu erkennen, daß die Intensität des Oberflächenbandes S_1 im Spektrum der A_{\pm} Geometrie stark herabgesetzt ist. Dies läßt auf einen starken p_z -Charakter des S_1 Zustandes schließen. Ein ähnliches Verhalten ist von einem Silizium „dangling-bond“ Zustand, der aus der Oberfläche herausragt, zu erwarten und wurde auch bereits in früheren Untersuchungen z. B. von Si(001)- und Si(111)-Oberflächen gefunden [69].

Für Emissionsebenen, die die $\bar{\Gamma}-\bar{J}'$ - und die $\bar{\Gamma}-\bar{J}$ -Azimuthalrichtungen enthalten, gilt, daß diese Spiegelebenen in der Kristallstruktur des Volumens sind. Unter Umständen können diese Ebenen aber auch Spiegelebenen der Oberflächenstruktur sein. Somit kann ein Vergleich der nicht in Normalemission aufgenommenen Spektren unter Nutzung der beiden Meßgeometrien Aussagen über die Symmetrieeigenschaften eines elektronischen Zustandes erlauben. Zustände, die mit ihren k -Vektoren innerhalb einer Spiegelebene des Kristalls liegen, können dabei gerade als auch ungerade Symmetrie in Bezug auf die Spiegelebene aufweisen. Mit der A_+ Geometrie werden nur Elektronen von geraden Zuständen untersucht, während bei der A_{\pm} Meßgeometrie die Emission aus ungeraden Zuständen dominierend auf die Spektren einwirkt.

In den Spektren der $\bar{\Gamma}-\bar{J}'$ und $\bar{\Gamma}-\bar{J}$ Richtungen erscheint S_1 mit kleinerer Intensität in der A_{\pm} Meßgeometrie als in der A_+ Anordnung. Ausgehend von diesem Resultat kann erwartet werden, daß S_1 eine gerade Symmetrie bezüglich beider Emissionsebenen aufweist. Allerdings muß dazu vorausgesetzt werden, daß beide Emissionsebenen Spiegelebenen in der Oberflächenstruktur sind. Im anderen Fall der fehlenden Spiegelsymmetrie bestätigt dieses Ergebnis wiederum die bereits gefundene p_z -Charakteristik eines freien Valenzbandzustandes.

Für den Oberflächenzustand S_2 konnten keine vergleichbaren Aussagen zur Symmetrie durchgeführt werden, da dieser aufgrund seiner Überlagerung mit dem Volumenband zu stark beinflußt wurde.

6.3.2 Diskussion der Ergebnisse

Die gezeigten detaillierten ARUPS Messungen der eindomänigen (2×1)-Oberflächenrekonstruktion haben zur Identifikation von zwei Oberflächenzuständen geführt. Die Oberfläche besitzt eine halbleitende Bandstruktur. Die beiden Oberflächenbänder S_1 und S_2 befinden sich bei Energien von 1.4 bis 1.7 eV und 2.4 eV unter dem Fermi-Niveau.

Ein besonderes Merkmal beider Zustände ist ihre sehr geringe Bandbreite. S_1 dispergiert nur im Bereich der $\bar{\Gamma}-\bar{J}$ Richtung in einem Energieintervall von 0.3 eV. Überraschenderweise ist dies die kürzere Distanz in der OBZ.

Geringe oder keine Energiedispersion der obersten besetzten freien Valenzbandzustände wurden bereits für die 3C-SiC(001)-(3×2) Oberfläche [49] und die c(2×2)-Oberflächenrekonstruktion [45] gemessen.

Die bei den 3C-SiC(001)-Oberflächen fehlende Dispersion der Zustände steht im völligen Gegensatz zu den Oberflächenzuständen anderer (001)-Oberflächen, wie z. B. den (2×1)-rekonstruierten Si(001)-, Ge(001)- und C(001)-Oberflächen. Im Fall der genannten Oberflächen ist bekannt, daß die dangling-bond Zustände entlang den Dimerreihen überlappen und zu einer ausgeprägten Dispersion der Bänder entlang der $\bar{\Gamma}-\bar{J}'$ Richtung führen. In der dazu senkrechten Richtung der OBZ wird dagegen aufgrund der größeren Distanz zwischen den benachbarten Dimeren keine Energiedispersion beobachtet [70].

Die hier gezeigten Ergebnisse für die 3C-SiC(001)-(2×1) Oberfläche ergeben aber ein völlig gegenteiliges Bild. Der Oberflächenzustand S_1 dispergiert nur für Wellenvektoren im Bereich der $\bar{\Gamma}-\bar{J}$ Richtung, während er entlang $\bar{\Gamma}-\bar{J}'$ einen flachen Verlauf zeigt.

Auch im Vergleich zu theoretischen Berechnungen der elektronischen Bandstruktur der untersuchten Oberfläche, die eine ähnliche Dispersion der Zustände wie für Si(001) und Ge(001) voraussagen [57,58], wird diese Diskrepanz sichtbar. Somit kann insgesamt nur im Vergleich gesagt werden, daß der gefundene Oberflächenzustand S_1 eine signifikant höhere Lokalisierung aufweist als bisher bekannte dangling-bond Zustände anderer (001)-Oberflächen der elementaren Gruppe IV-Halbleiter.

Bisher sind nur wenige theoretische Arbeiten über die Oberflächenbandstruktur der SiC(001)-(2×1) Oberfläche bekannt. Sabisch et al. [58] und Käckell et al. [57] haben *ab initio* Rechnungen für diese Rekonstruktion durchgeführt. Sie fanden in recht guter Übereinstimmung, daß die Rekonstruktion aus symmetrischen, nur schwach oder überhaupt nicht gebundenen Dimeren aufgebaut ist (1-ML 2×1 -Modell). Abbildung 21 zeigt einen direkten Vergleich der Meßergebnisse der Oberflächenzustände mit der berechneten Bandstruktur von Sabisch et al. [58] für dieses Modell.

Für das 1-ML 2×1 -Modell ergibt sich in den Berechnungen eine halbleitende Oberfläche, für die innerhalb der Bandlücke zwei besetzte Oberflächenbänder, π und π^* , als bindende und antibindende Kombination der dangling-bond Zustände vorhergesagt wird. Jedoch ist, wie die Abbildung zeigt, nur das oberste Band π^* in den Hochsymmetrierichtungen $\bar{\Gamma}-\bar{J}$ und $\bar{\Gamma}-\bar{J}'$ der OBZ sichtbar. Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen theoretischem und experimentell ermitteltem Bandverlauf recht schlecht. Entlang der $\bar{\Gamma}-\bar{J}'$ Richtung dispergiert der π^* -Zustand in einem Bereich von 0.8 eV, während S_1 praktisch keine Dispersion zeigt. In $\bar{\Gamma}-\bar{J}$ Richtung weisen sowohl das theoretisch berechnete Band π^* als auch S_1 eine leicht abwärts gerichtete Dispersion auf. Ein zu dem S_2 -Zustand korrespondierendes theoretisches Band fehlt jedoch entlang $\bar{\Gamma}-\bar{J}'$. Allerdings ist in der Abbildung angedeutet, daß das bindende Band π bei einer ähnlichen Energie entlang $\bar{J}'-\bar{K}-\bar{J}$ in den Berechnungen erscheint.

Eine weiterer Vergleich zwischen dem theoretischen 1-ML 2×1 -Modell und den experimentellen Ergebnissen dieser Arbeit wird zusätzlich durch den angegebenen antibindenden π^* -Charakter des obersten besetzten Bandes erschwert. Da das 1-ML 2×1 -Modell Spiegelebenen innerhalb der $\bar{\Gamma}-\bar{J}'$ und $\bar{\Gamma}-\bar{J}$ Richtungen besitzt, würde man erwarten, daß das Band π^* ungerade Parität entlang $\bar{\Gamma}-\bar{J}'$ und gerade Parität entlang $\bar{\Gamma}-\bar{J}$ aufweist. Im Gegensatz dazu haben jedoch die hier gezeigten Ergebnisse von S_1 in Abbildung 20 eine andere Polarisationsabhängigkeit entlang $\bar{\Gamma}-\bar{J}'$ gezeigt.

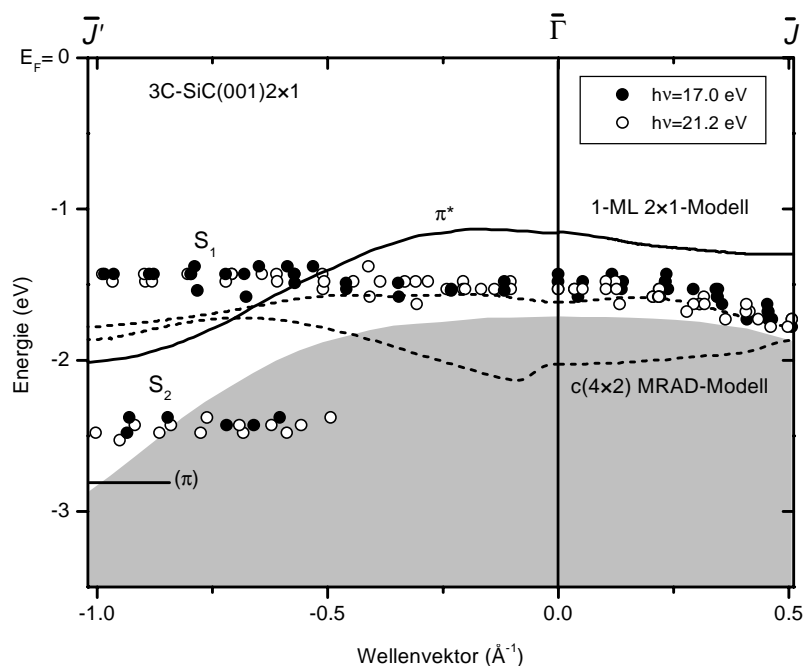


Abb. 21: Vergleich der theoretischen [58,64] und experimentellen Dispersionen der Oberflächenzustände für die (2×1) -Rekonstruktion. Grau schraffiert ist die Volumenbandstruktur, die auf diese Oberfläche projiziert wurde [58].

Die Berechnungen von Käckell et al. [57] geben qualitativ sehr ähnliche Resultate wie die von Sabisch et al. [58]. Allerdings ist davon auszugehen, daß die $\bar{\Gamma}-\bar{J}'$ und $\bar{\Gamma}-\bar{J}$ Richtungen in der Arbeit von Käckell et al. miteinander vertauscht worden sind. Interessanterweise ist das berechnete oberste Band durch einen bindenden π -Charakter bei Käckell ausgezeichnet und entspricht damit den gefundenen Polarisationsseigenschaften von S_1 .

Die obigen Diskussionen zeigen eindeutig, daß die auf einem einfachen Dimermodell der Si(001)-(2 × 1) und Ge(001)-(2 × 1) basierenden theoretischen Modelle nicht mit den Photoemissionsdaten für die 3C-SiC(001)-(2 × 1) Oberfläche in Übereinstimmung zu bringen sind. Motiviert durch die in einigen Experimenten angenommene Ähnlichkeit zwischen der (2 × 1)- und c(4 × 2)-Rekonstruktion sind in Abbildung 21 zum Vergleich auch die theoretischen Bandverläufe des c(4 × 2) MRAD-Modells dargestellt. Dazu wurden die berechneten Dispersionen der beiden besetzten dangling-bond Zustände in die entsprechenden \mathbf{k} -Wellenvektorwerte der (2 × 1) OBZ eingezeichnet.

Eine bessere Übereinstimmung für S_1 mit den theoretischen Ergebnissen des MRAD-Modells als mit denen des 1-ML 2 × 1-Modells ist leicht zu erkennen. Entlang der $\bar{\Gamma}-\bar{J}$ Linie wird die Energieposition und der Verlauf von S_1 recht gut von dem theoretischen D_{up} Band wiedergegeben. Allerdings ist der Unterschied in $\bar{\Gamma}-\bar{J}'$ Richtung wieder stärker ausgeprägt, wenn auch kleiner als für das 1-ML 2 × 1-Modell. Unter der Voraussetzung, daß die (2 × 1)-Oberfläche als eine ungeordnete c(4 × 2) Rekonstruktion aufgefaßt werden kann, könnte man davon ausgehen, daß die Dispersion von S_1 durch Defekte auf der Oberfläche beeinflußt und damit reduziert wird. In diesem Fall wäre die Abweichung in $\bar{\Gamma}-\bar{J}'$ Richtung nachvollziehbar und stimmt somit mit ähnlichen Beobachtungen bei ARUPS Messungen für Si(001)-Oberflächen [71] überein. Das zusätzlich in den Berechnungen vorhergesagte zweite Oberflächenband konnte im Experiment nicht gefunden werden. Somit ist auch das MRAD-Modell nicht in der Lage, das Strukturproblem der (2 × 1)-Oberfläche abschließend zu lösen.

Als weiteres Modell für eine c(4 × 2)-Oberflächenrekonstruktion wurde bereits am Anfang dieses Kapitels das AUDD-Modell von Soukiassian [62] vorgestellt. Bisher liegen keine veröffentlichten Bandstrukturberechnungen dieses Modells vor. In den Berechnungen von Lu et al. [64] wurde lediglich gezeigt, daß die Energie des AUDD-Modells unwesentlich höher als die des 1-ML 2 × 1-Modells liegt. Lu et al. gibt außerdem an, daß er eine nahezu identische Bandstruktur für das AUDD-Modell und das 1-ML 2 × 1-Modell gefunden hat. Dieses Ergebnis ist insoweit einleuchtend, da das AUDD Strukturmodell grundsätzlich durch eine kleine Höhenmodifikation der Dimere des 1-ML 2 × 1-Dimermodells erhalten werden kann. Unter Berücksichtigung dieser Angaben scheidet also auch das AUDD Modell zur Erklärung der gefundenen Dispersionsdaten aus.

Photoemissionsmessungen der Oberflächenzustände der (2 × 1)-Oberfläche sind bereits früher in winkelintegrierten Messungen mit weicher Röntgenstrahlung von

Bermudez und Long [55] durchgeführt worden. Sie berichten darin von einem Oberflächenzustand bei einer Energie von -1.7 eV. Unter Berücksichtigung ihrer schlechteren Energieauflösung von 0.3 eV und verschiedener Positionen der Fermi-Niveaus kann von einer recht guten Übereinstimmung mit dem hier gefundenen Zustand S_1 ausgegangen werden.

Shek et al. [72] beobachteten zwei Oberflächenzustände bei -1.6 eV und -2.6 eV. Diese Werte stimmen ebenfalls mit den Energien von S_1 und S_2 recht gut überein. Insbesondere die Energielücke von 1 eV zwischen beiden Zuständen konnte in diesen Experimenten bestätigt werden.

Hüsken et al. [61] fanden in ihren winkelaufgelösten Photoemissionsmessungen der (2×1) -Oberfläche, die mit einem ähnlichen Verfahren wie hier präpariert wurde, zwei Oberflächenzustände. Beide liegen bei 0.85 eV (Zustand A) und bei $1.5 - 2.0$ eV (Zustand B) unterhalb der Fermi-Kante und sind ähnlich zu den hier beobachteten Oberflächenbändern. Allerdings weicht ihre Energielage um mehr als 0.6 eV von den hier gemessenen Werten von S_1 und S_2 ab. Dies kann sicherlich auf unterschiedliche Pinning-Energien der Fermi-Niveaus in den beiden Experimenten zurückgeführt werden. Hüsken hat für die Fermi-Kante einen Wert von 1.55 eV oberhalb des VBM angegeben, wohingegen in dieser Arbeit ein Wert von 1.7 eV gefunden wurde. Die daraus resultierende Differenz von nur 0.15 eV ist jedoch weitaus niedriger als die abweichende Energielage von mehr als 0.6 eV.

Im direkten Vergleich haben Hüsken et al. keine Dispersion des Oberflächenzustandes A gefunden. Dies ist abweichend von dem hier gefundenen Dispersionsverhalten von S_1 entlang $\bar{\Gamma} - \bar{J}$. Auch die beobachtete Dispersion des Zustandes B ist nicht mit dem hier gemessenen dispersionslosen Zustand S_2 in Übereinstimmung zu bringen. Da das Band B in dem Dispersionschema von Hüsken et al. eine Energieaufweitung von nahezu 0.8 eV hat, ist die angegebene Dispersion von B sowieso etwas fragwürdig.

Völlig andere Ergebnisse werden von einer kürzlich veröffentlichten Untersuchung mit der hochauflösenden Energieverlustspektroskopie und der winkelintegrierten Photoemission berichtet [73]. Hier wurde eine metallische (2×1) -Oberfläche bei Raumtemperatur gefunden. Diese Resultate sind in keinsten Weise mit den hier gezeigten Meßergebnissen konform. Eine direkte Erklärung für diese Diskrepanz gibt es nicht. Auffällig ist nur, daß Ergebnisse derselben Gruppe [73] auch für die $c(2 \times 2)$ Rekonstruktion nicht mit den Meßresultaten anderer Veröffentlichungen [45] übereinstimmen.

Die gezeigten Ergebnisse der (2×1) -Oberfläche in dieser Arbeit führen insgesamt zu keiner Klärung der Oberflächenstruktur dieser Oberfläche. Da jedoch sowohl im Experiment als auch in der Theorie von einigen Gruppen eine Verbindung zwischen der (2×1) - und der $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion vermutet wird, wurden zusätzliche Photoemissionsmessungen an der $c(4 \times 2)$ -Oberfläche durchgeführt. Es handelt sich hierbei um die erste detaillierte experimentell durchgeführte Untersuchung der elektronischen Bandstruktur dieser Oberfläche.

6.4 Elektronische Bandstruktur der $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion

6.4.1 Experimentelle Ergebnisse

In Abbildung 22 ist die OBZ der $c(4 \times 2)$ -Oberflächenrekonstruktion im Vergleich zur OBZ der (2×1) -Rekonstruktion dargestellt. Hochsymmetriepunkte sind ebenfalls eingezeichnet. Alle Messungen sind wiederum entlang den $[110]$ und $[\bar{1}\bar{1}0]$ Richtungen vorgenommen worden.

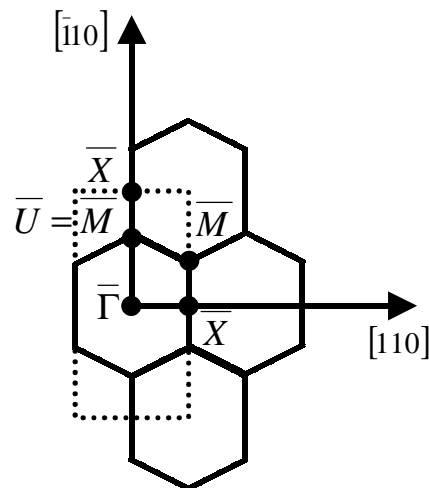


Abb. 22: Oberflächenbrillouinzone der $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion mit ihren Symmetriepunkten. Gestrichelt ist zusätzlich die OBZ der (2×1) -Rekonstruktion im Vergleich eingezeichnet.

Abbildung 23 zeigt ARUPS Spektren, die entlang der $[110]$ Richtung mit einer Photonenenergie von 17 eV aufgenommen wurden. Dies entspricht der $\bar{\Gamma} - \bar{X}$ -Brillouinzone. Besonders starke Intensität zeigt der markierte Zustand S_1 . Seine Energieposition variiert zwischen -1.45 eV und -1.65 eV.

Um diesen Zustand genauer zu untersuchen, wurden wie bereits bei der (2×1) -Rekonstruktion Spektren im Modus der Normalemission aufgenommen. Aufgrund dieser hier nicht gezeigten Messungen konnte der Zustand S_1 eindeutig als Oberflächenzustand identifiziert werden. Das VBM konnte auf diese Weise zusätzlich abgeschätzt werden und ergab einen Wert von -1.95 eV. Damit liegt auch S_1 , wie für einen Oberflächenzustand zu erwarten, wieder innerhalb der Volumenbandlücke. Eine starke Empfindlichkeit gegenüber Kontamination der Oberfläche konnte ebenfalls für den Oberflächenzustand S_1 beobachtet werden. Die anderen Strukturen in den Spektren in Abbildung 23 sind die bereits bekannten Volumenübergänge auf die im weiteren nicht eingegangen werden soll.

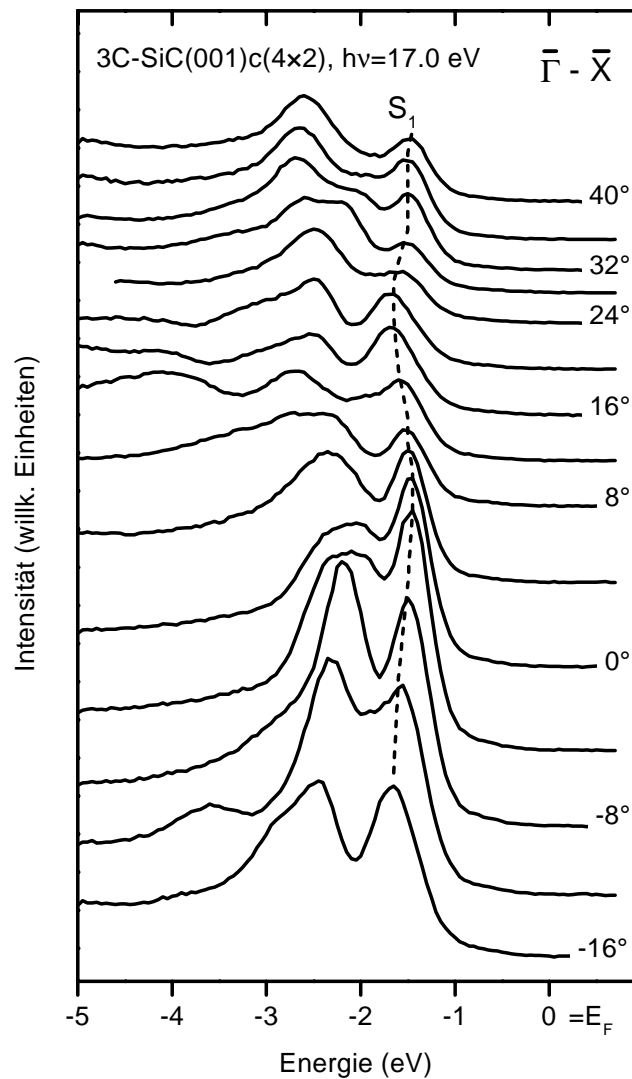


Abb. 23: Winkelaufgelöste Spektren der $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion entlang der $[110]$ Richtung mit einer Photonenenergie von 17 eV.

Spektren entlang der anderen OBZ-Kante $\bar{\Gamma} - \bar{U} - \bar{X}$, also der $[1\bar{1}0]$ Richtung, sind in der nächsten Abbildung gezeigt. Bei einer Photonenenergie von 17 eV ist wiederum der Oberflächenzustand S_1 zu erkennen. Er dominiert bei kleinen Winkeln und verliert an Intensität im weiteren Verlauf zu höheren Emissionswinkeln. Ein weiteres Volumenband ist bei Energien zwischen -2 und -3 eV mit hoher Intensität deutlich sichtbar. In den Spektren taucht als ausgeprägte Schulter dieses Volumenbandes bei -2.55 eV der dispersionslose Zustand S_2 bei Emissionswinkeln zwischen 20° und 40° auf.

Bei vergleichbaren Winkeln erscheint ebenfalls ein weiterer Zustand S_0 0.95 eV unterhalb des Fermi-Niveaus. Obwohl die niedrige Intensität von S_0 eine Dispersionsbestimmung dieses Zustandes erschwert, scheint dieser keine Energieänderung

aufzuweisen. Da S_0 innerhalb der Volumenbandlücke liegt, kann davon ausgegangen werden, daß S_0 ein Oberflächenband ist.

Für weitere Untersuchungen dieser Strukturen wurden Spektren bei einer Anregungsenergie von 21.2 eV aufgenommen. Diese sind in Abbildung 25 gezeigt. Neben dem Oberflächenzustand S_1 ist auch hier die Schulterstruktur S_2 zu beobachten. Im Bereich der Fermi-Energie ist keine Struktur zu erkennen, so daß der Zustand S_0 in diesen Spektren nicht nachgewiesen werden kann.

Polarisationsabhängige Messungen ergeben, daß die Emissionsintensität des Oberflächenzustandes S_1 wie auch im Fall der (2×1) -Rekonstruktion sehr stark von der z -Komponente des Polarisationsvektors der einfallenden Photonen abhängt. Dies ist wiederum ein Indiz für den p_z -Charakter dieses Zustandes, der von einem Si dangle-bond Zustand zu erwarten ist.

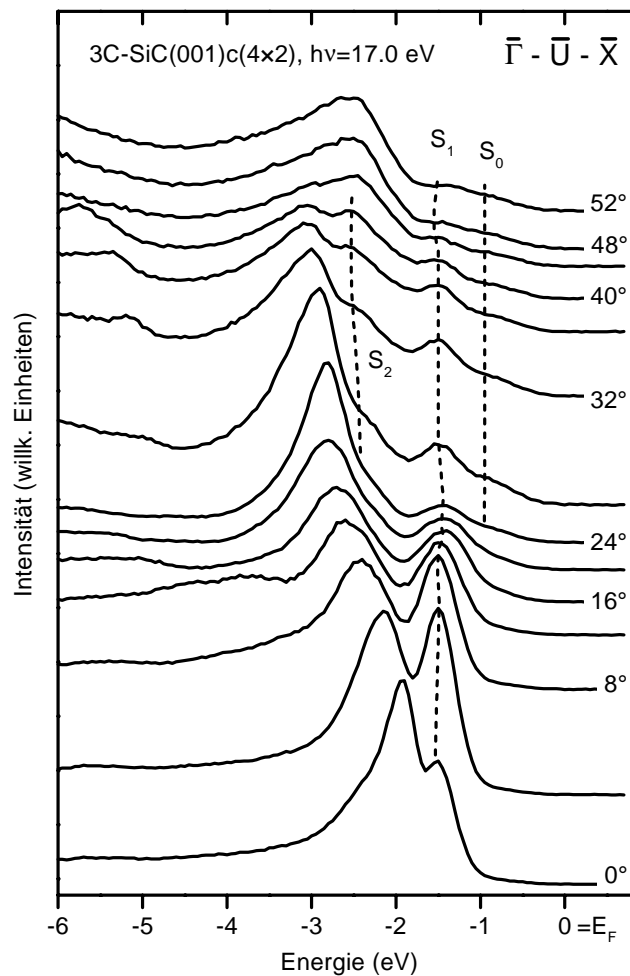


Abb. 24: Winkelaufgelöste Spektren der $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion entlang der $[\bar{1}10]$ Richtung mit einer Photonenenergie von 17 eV.

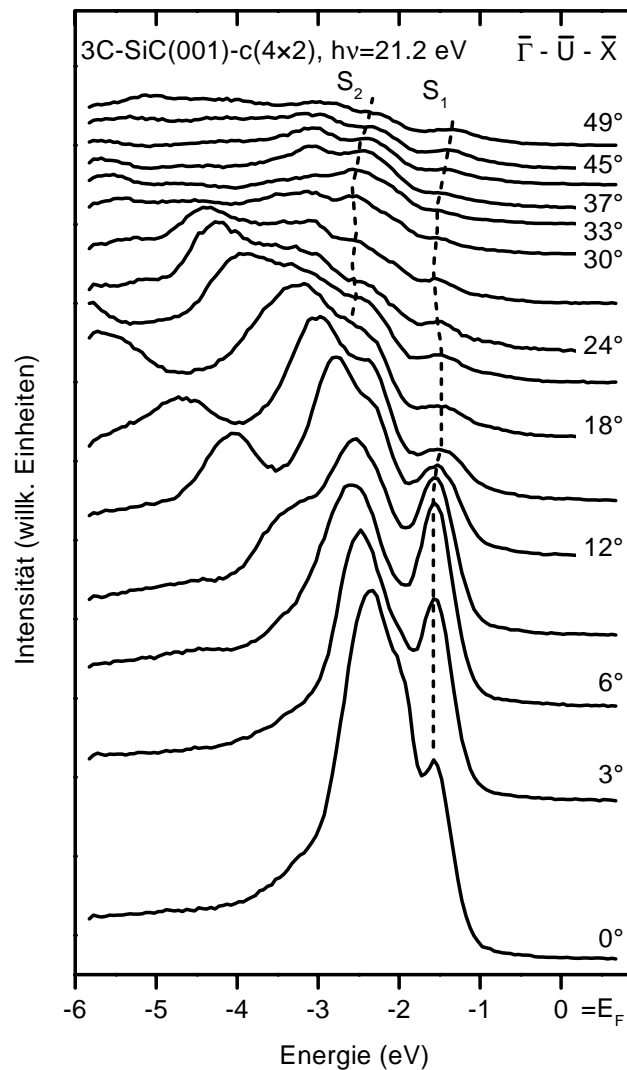


Abb. 25: Winkelaufgelöste Spektren der $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion entlang der $[\bar{1}10]$ Richtung mit einer Photonenenergie von 21.2 eV.

Das aus allen gemessenen Spektren abgeleitete Dispersionsschema der drei Zustände S_1 , S_2 und S_3 wird in Abbildung 26 gezeigt. Datenpunkte außerhalb der ersten OBZ sind in diese zurückgefaltet worden. Beide Oberflächenzustände S_0 und S_1 liegen offensichtlich in der Volumenbandlücke oberhalb des Valenzbandmaximums. Wie bereits erläutert, sind S_0 und S_2 nur für die $\bar{U} - \bar{X}$ Region der OBZ nachweisbar gewesen, während der Zustand S_1 in allen untersuchten Teilen der OBZ erscheint. Letzterer zeigt keine Dispersion entlang $\bar{\Gamma} - \bar{U} - \bar{X}$. Nur entlang der $\bar{\Gamma} - \bar{X}$ Linie dispergiert dieser in einem Bereich von 0.2 eV.

der Bänder jedoch wesentlich stärker ausgeprägt. Das berechnete Band dispergiert leicht abwärts zum \bar{X} -Punkt der OBZ, während das experimentell bestimmte Band S_1 praktisch keine Dispersion zeigt. Zusätzlich sind Abweichungen, die auch schon beim Vergleich der theoretischen Bandstruktur mit der (2×1) -Oberfläche auftraten, in dieser Abbildung erkennbar und führen insgesamt zu einer nicht ausreichenden Übereinstimmung zwischen Theorie und experimentellen Daten.

In einem zweiten Versuch, der hier aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt ist, wurde die berechnete Bandstruktur der Oberflächenbänder des 1-ML 2×1 Dimermodells von Sabisch et al. [58] in die $c(4 \times 2)$ OBZ eingetragen. Hintergrund dieser Vorgehensweise war die von Lu et al. [74] angegebene Übereinstimmung zwischen der Bandstruktur des 1-ML 2×1 Dimermodells und des von Soukiasian et al. [62] vorgeschlagenen AUDD-Modells der $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion. Der Vergleich erbrachte eine noch größere Diskrepanz zwischen den Photoemissionsdaten und den theoretischen Bandverläufen als beim MRAD-Modell. Allerdings ist für eine genauere Vergleichsanalyse eine theoretische Bandstrukturberechnung unter Berücksichtigung des AUDD-Modell notwendig.

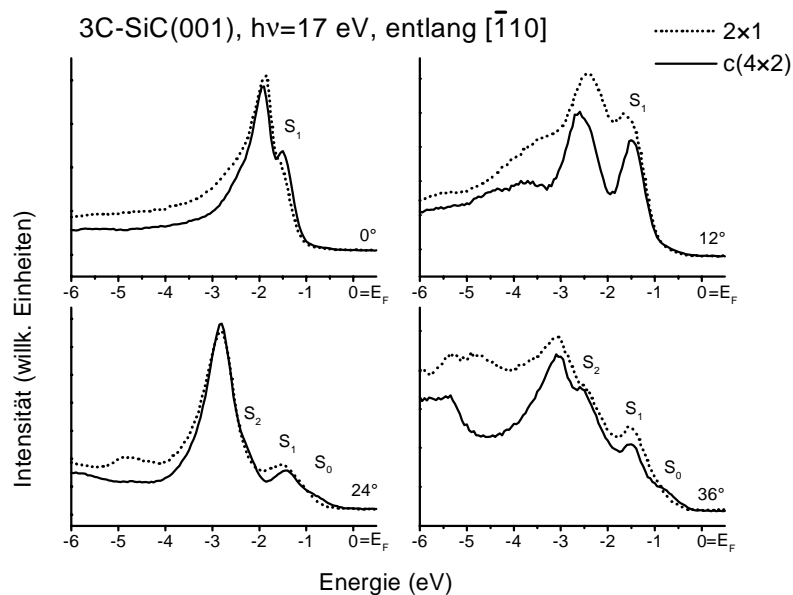


Abb 27: Vergleich der Spektren der (2×1) - und der $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktionen. Alle Spektren sind auf den Photonenfluß normiert. Die Spektren der (2×1) -Rekonstruktion sind zusätzlich um 0.15 eV verschoben, um die verschiedenen Fermi-Niveaus beider Oberflächen zu kompensieren.

6.5 Vergleich der Ergebnisse für die (2×1) - und $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktionen

Um mehr Details über den Rekonstruktionsmechanismus der 3C-SiC(001)-Oberfläche zu erhalten, werden die experimentell gefundenen elektronischen Bandstrukturen der (2×1) - und $c(4 \times 2)$ -Oberflächen direkt miteinander verglichen. In Abbildung 27 sind exemplarisch für vier verschiedene Emissionswinkel Spektren der beiden Oberflächenrekonstruktionen gezeigt. Die Spektren der (2×1) -Oberfläche sind um 0.15 eV auf der Energieachse verschoben, um die unterschiedlichen experimentell bestimmten Fermi-Niveaus beider Oberflächen zu berücksichtigen. Sofort erkennbar ist eine sehr große Ähnlichkeit der gezeigten Spektren für alle vier Winkel. Insbesondere die Oberflächenzustände S_1 und S_2 erscheinen bei den gleichen Energiewerten unabhängig von der jeweiligen Oberflächenrekonstruktion. Einzig die Intensitäten dieser Zustände sind unterschiedlich. Höhere Zählraten sind für die Spektren der $c(4 \times 2)$ -Oberfläche erkennbar. Dadurch sind die Oberflächenzustände S_1 und S_2 in diesen Spektren wesentlich deutlicher ausgeprägt.

Solche Intensitätsveränderungen in den Spektren lassen sich direkt durch Defekte und der daraus resultierenden Unordnung auf der (2×1) -Oberflächen erklären. Der Vergleich der gezeigten Banddispersionen von S_1 und S_2 für beide Rekonstruktionen (Abb. 21 und 26) zeigt zudem, daß die Dispersion beider Bänder praktisch identisch ist. Somit kann davon ausgegangen werden, daß die (2×1) -Rekonstruktion eine weniger geordnete und mit Defekten belegte $c(4 \times 2)$ -Oberfläche ist.

Der einzige Unterschied in den Spektren der beiden Rekonstruktionen ist die Existenz des Oberflächenbandes S_0 auf der $c(4 \times 2)$ rekonstruierten Oberfläche und sein Fehlen in den Spektren der (2×1) -Rekonstruktion. Allein die Tatsache, daß dieser Oberflächenzustand an der Bandkante der OBZ auf der mehr geordneten $c(4 \times 2)$ -Oberfläche auftritt, bestätigt dessen Oberflächencharakter und schließt eine Interpretation als Defektzustand aus.

Die hier gefundene enge Beziehung zwischen der $c(4 \times 2)$ - und der (2×1) -Oberfläche wurde kürzlich auch bei Temperaturerhöhung zusammen mit einem reversiblen $c(4 \times 2) - (2 \times 1)$ Phasenübergang beobachtet [75]. Dieser Phasenübergang konnte ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit mit LEED nachvollzogen werden. Jedoch scheint die (2×1) -Rekonstruktion bei Raumtemperatur durch Adsorbate und Defekte induziert, während die bei erhöhter Temperatur sich einstellende (2×1) -Rekonstruktion eher eine thermisch ungeordnete $c(4 \times 2)$ -Oberfläche darstellt. Dies ist vergleichbar mit bekannten $c(4 \times 2) - (2 \times 1)$ Phasenübergängen auf den Si(001)- und Ge(001)-Oberflächen.

Messungen mit der Rastertunnelspektroskopie [75] zeigen einen Phasenübergang der 3C-SiC(001)-Oberfläche, der begleitet wurde von einem Halbleiter-Metall-Übergang in der elektronischen Bandstruktur. Im Gegensatz dazu sind in den hier gezeigten Messungen sowohl die (2×1) - als auch die $c(4 \times 2)$ -Oberfläche bei Raumtemperatur

halbleitend. Die beobachtete Tendenz zur metallischen Oberfläche bei etwas erhöhten Temperaturen ist höchstwahrscheinlich auf eine thermische Verbreiterung der elektronischen Zustände ohne Einbeziehung eines wirklichen metallischen Zustandes zurückzuführen.

Die gefundene Ähnlichkeit der $c(4 \times 2)$ - und der (2×1) -Oberflächenstruktur ist für das AUDD Modell in sehr guter Übereinstimmung. Die Berechnungen von Catellani et al. [63] berichten, daß das AUDD Modell durch Spannungen in der Oberfläche stabilisiert werden könnte. Eine Lockerung dieser Spannungen durch Defekte oder Adsorbate würde dann zu einer (2×1) -Oberfläche mit schwach gebundenen Dimeren führen. Der reversible Phasenübergang von der $c(4 \times 2)$ - zur (2×1) -Rekonstruktion bei Erhöhung der Temperatur läßt sich im Fall des AUDD Modells durch eine einfache Höhenveränderung der Dimere erklären. D. h. thermische Anregung führt zu einem Ordnungs-Unordnungs-Übergang, ähnlich dem bekannten $c(4 \times 2) - (2 \times 1)$ -Übergang auf Si(001)- und Ge(001)-Oberflächen. Für das MRAD Modell hingegen wird die (2×1) -Periodizität der Oberfläche nur durch ein Aufbrechen der Dimerbindungen erreicht. Dies ist energetisch sehr ungünstig.

Abschließend können somit aus der Untersuchung der elektronischen Bandstruktur der beiden Oberflächen keine eindeutigen Rückschlüsse auf die atomare Struktur erhalten werden. Für eine weitere Klärung dieser Frage wurden deshalb weitere Messungen durchgeführt. Diese werden im nächsten Kapitel vorgestellt.

6.6 Untersuchung des Si 2p-Rumpfniveaus

Eine Serie von Si 2p-Rumpfniveau-Spektren der $c(4 \times 2)$ -Oberfläche wurde für verschiedene Photonenenergien und Emissionswinkel bei Raumtemperatur aufgenommen. Die meisten dieser Spektren sind in Abbildung 28 übereinander aufgetragen. In direkter Weise sind 3 verschiedene Signalmaxima B, S1 und S2 in den gezeigten Spektren erkennbar. Strukturen bei höheren Bindungsenergien lassen sich auf die Spin-Bahn-Aufspaltung der Hauptkomponenten zurückführen. Das Signal B dominiert die meisten der Spektren, während die Signalkomponenten S1 und S2 bei einer Photonenenergie von 130 bzw. 140 eV besonders intensiv und gut zu trennen sind. Ursache hierfür ist eine bei diesen Photonenenergien erzielte hohe Oberflächenempfindlichkeit. Die zum Si 2p-Spektrum beitragenden Elektronen besitzen in diesem Fall eine kinetische Energie von ungefähr 25 – 35 eV, die nach Abbildung 5 eine minimale freie Weglänge der nachgewiesenen Elektronen erwarten läßt. Somit sind Signalbeiträge von Oberflächenatomen in diesen Spektren erhöht und zugleich Volumenbeiträge minimiert. Die gleichzeitige Austrittswinkeländerung im gezeigten obersten Spektrum ($h\nu = 130$ eV, $\theta_e = 60^\circ$) verstärkt diesen Sachverhalt zusätzlich.

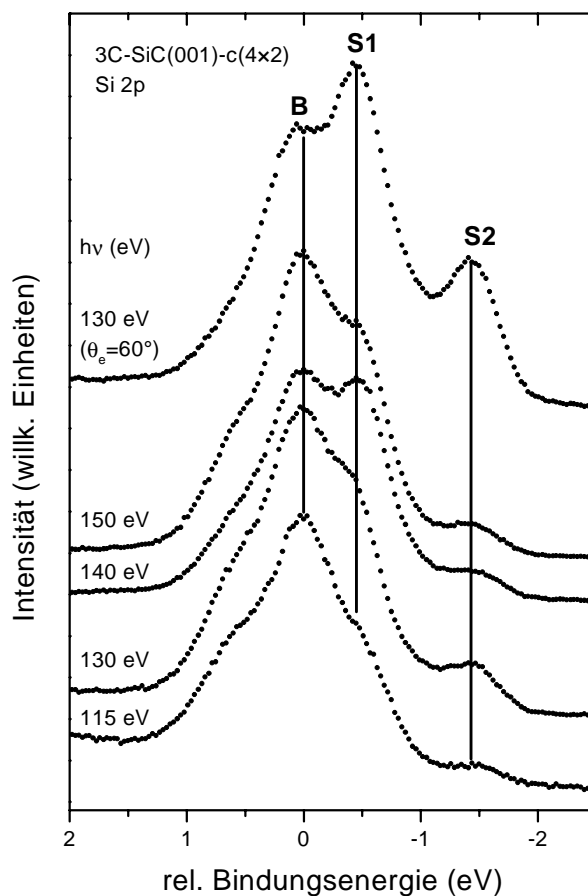


Abb 28: Si 2p-Spektren der $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion für verschiedene Photonenenergien und Emissionswinkel. Drei verschiedene Signalkomponenten (B, S1, S2) sind erkennbar hervorgehoben. Die Energieskala ist auf die Volumenkomponente B normiert.

Für die weitere Vorgehensweise wurden nach einem integralen Untergrundabzug alle Spektren analysiert und mit den 3 verschiedenen Signalkomponenten so lange angepaßt bis eine maximale Übereinstimmung für alle Spektren erreicht wurde. Fest vorgegeben war lediglich eine Lorentzbreite der Komponenten von 150 meV. Da aber die Halbwertsbreite der einzelnen Signalkomponenten ohnehin in einem Bereich von mehr als 400 meV liegt, ist der Einfluß der Lorentzbreite weitaus geringer als der der Gaußbreite. Letztere wurde bei der Spektrenanpassung variiert. Auf eine asymmetrische Linienform der Komponenten wurde wegen des eindeutig halbleitenden Charakters der Oberfläche verzichtet. Die Spin-Bahn-Aufspaltung der $2p_{3/2}$ - und der $2p_{1/2}$ -Komponenten wurde in guter Übereinstimmung mit anderen Gruppen [56,76] mit 0.61 eV Energiedifferenz und einem Signalverhältnis von 2 : 1 vorgegeben.

Stellvertretend für alle durchgeführten Kurvenanpassungen sind zwei Zerlegungen der oberflächenempfindlichen Spektren in Abbildung 29 gezeigt. Tabelle 1 gibt die dabei

ermittelten Fitparameter an. Beide Spektren unterscheiden sich nur im verwendeten Emissionswinkel. Um eine besonders gute Kurvenanpassung zu erreichen, wurden jedoch insgesamt 4 verschiedene Signalkomponenten B, S1, S2 und D für alle gemessenen Spektren genutzt. Der Signalbeitrag von D in den Spektren ist vergleichsweise gering. Trotzdem mußte in allen Spektren diese Komponente eingeführt werden, um den Verlauf der Signalfanke zwischen den beiden niederenergetischen Maxima wiederzugeben. Die genaue Energielage von D ist nicht auf direktem Weg bestimmbar, da anders als bei den drei Signalkomponenten B, S1 und S2 kein Spektrumsmaxima genutzt werden konnte. Somit ist der angegebene Energiefehler weitaus höher.

Sofort auffällig ist die starke Verbreiterung der einzelnen Komponenten, die jedoch in allen früheren Messungen bei SiC ebenfalls beobachtet wurde. Als Ursache für die Energieverbreiterungen kommen Gitterschwingungen in Frage. Messungen bei niedrigeren Temperaturen können diesen Einfluß minimieren, für SiC hingegen konnte keine wesentliche Verbesserungen in den Spektren bei tiefen Temperaturen, bis zu ~ 150 K, gemessen werden. Eine weitere mögliche Ursache für die Breite der Komponenten sind Defekte und Unordnung auf der Oberfläche. Diese Art von Verbreiterung ist von der Temperatur unabhängig und somit auch durch Kühlung nicht zu vermeiden. Die hier gezeigten Spektren sind in ihrer Energieauflösung besser als frühere Ergebnisse anderer Gruppen [55,56,76,78] der $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion. Dies ist nicht nur auf die bessere Energieauflösung des verwendeten Spektrometers zurückzuführen, sondern beweist, daß die $c(4 \times 2)$ -Oberflächenrekonstruktion mit hoher Qualität präpariert worden ist. Aufgrund der verbesserten Energieauflösung der einzelnen Komponenten lassen sich weitaus genauere Aussagen als bei früheren Messungen treffen.

Im Vergleich der beiden Spektren fällt auf, daß die beiden Signale S1 und S2 im Verhältnis zu B bei einem Emissionswinkel von 60° eine höhere Intensität zeigen. Dieses Verhalten konnte auch für andere Photonenenergien und Emissionswinkeln in den Spektren beobachtet werden. Sowohl S1 als auch S2 zeigten immer dann eine erhöhte Intensität, wenn die Oberflächenempfindlichkeit eines Spektrums besonders hoch war. Bei schlecht präparierten oder kontaminierten $c(4 \times 2)$ -Oberflächen konnte eine deutliche Abnahme der Intensitäten von S1 und S2 gefunden werden.

Somit kann in einer ersten Näherung angenommen werden, daß die Beiträge S1 und S2 auf zwei verschiedene Besetzungsplätze der Atome auf der Oberfläche zurückzuführen sind. Die Komponente B hingegen kann nur durch Beiträge von Si-Atomen aus tieferen Schichten, also dem Volumen des Festkörpers stammen. Aus diesem Grund werden, wie in Tabelle 1 aufgelistet, die Energielagen der anderen Komponenten in Bezug auf die Energieposition von B angegeben.

Eine direkte Interpretation von D ist nicht möglich, jedoch ist die Signalthöhe dieser Komponente stark von der Präparationsqualität der Oberfläche abhängig. Insofern ist zu vermuten, daß vorliegende Defekte auf der Oberfläche diesen Signalbeitrag liefern.

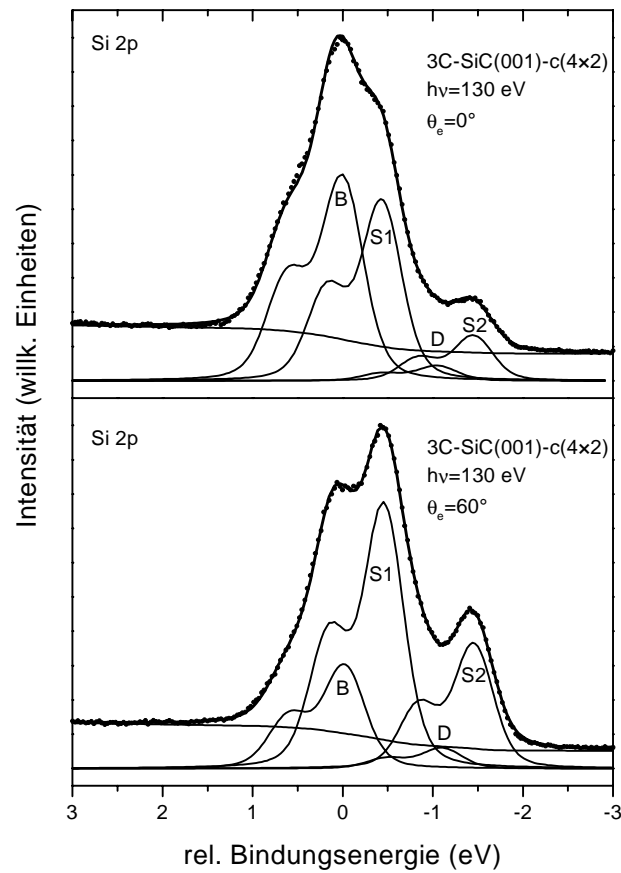


Abb 29: Signalzerlegung der Si 2p-Spektren der $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion bei einer Photonenenergie von 130 eV für Emissionswinkel von $\theta_e=0^\circ$ und $\theta_e=60^\circ$.

Tab. 1: Ergebnis der in Abb. 29 gezeigten Zerlegung des Si 2p-Signals für die $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion.

Komponente	Verschiebung (eV)	Gaußbreite (eV)	Anteil am Gesamtsignal (in %)	
			$\theta_e = 0^\circ$	$\theta_e = 60^\circ$
S1	$-0.44 (\pm 0.02)$	0.43 ± 0.02	39.7	51.2
S2	$-1.44 (\pm 0.02)$	0.42 ± 0.02	9.8	23.9
B	0	0.45 ± 0.02	47.1	20.8
D	$-1.07 (\pm 0.10)$	0.44 ± 0.02	3.4	4.1

In vielen Rumpfniveau-Spektroskopie-Experimenten wird eine quantitative Analyse der Oberflächenzusammensetzung anhand der Signalbeiträge vorgenommen. Dies wäre auch hier gerade im Hinblick auf die bereits in den vorherigen Kapiteln geschilderte Uneinigkeit bezüglich des Si-Bedeckungsgrads der $c(4 \times 2)$ -Oberfläche sinnvoll. Auf eine weitere Auswertung der Spektren in dieser Hinsicht wurde jedoch verzichtet.

Abbildung 30 zeigt, daß eine solche quantitative Betrachtung bei der verwendeten kleinen Winkelakzeptanz ($\pm 2^\circ$) des Spektrometers zu hohen Fehlern führen würde. Im Vergleich sind zwei Spektren dargestellt, die zeitlich direkt nacheinander von der $c(4 \times 2)$ -Oberflächenrekonstruktion aufgenommen wurden. Die Spektren sind auf den Photonenfluß normiert. Als Photonenenergie wurde 130 eV genutzt. Dies läßt, wie schon zuvor, eine hohe Oberflächenempfindlichkeit erwarten. Während das gestrichelt dargestellte Spektrum bei einem Emissionswinkel von 60° in $[110]$ Richtung gemessen wurde, ergab sich nach azimuthaler Drehung der Probe in die $[\bar{1}10]$ Richtung bei gleichem Austrittswinkel der Elektronen der durchgezogene gezeichnete Spektrumsverlauf. Wiederum sind die drei Maxima B, S1 und S2 leicht auflösbar, aber ihre Signalintensitäten sind stark unterschiedlich. Besonders hohe Signalbeiträge der Oberflächenkomponenten werden für das in die $[\bar{1}10]$ Richtung gemessene Spektrum gefunden. Erkennbar ist außerdem, daß der Signalbeitrag S2 am stärksten von der Intensitätsänderung betroffen ist. Die Emission von S2 halbiert sich für die eine Emissionsrichtung der Elektronen. Die Komponenten B und S1 zeigen dagegen kleinere Intensitätsschwankungen.

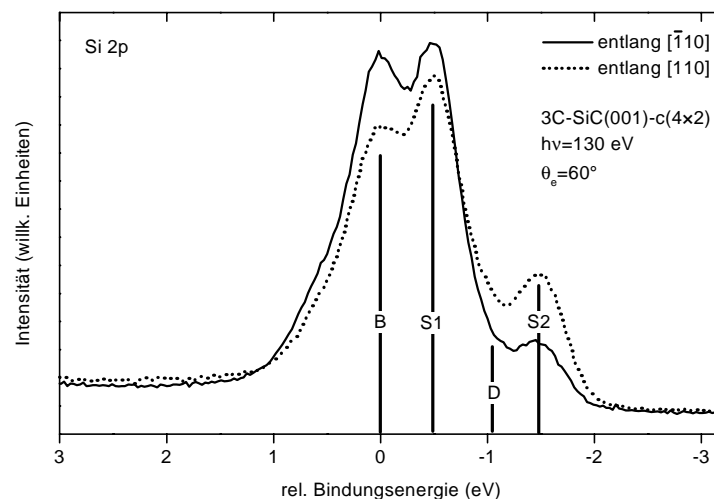


Abb. 30: Si 2p-Spektren der $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion bei einer Photonenenergie von 130 eV für einen Emissionswinkel von $\theta_e = 60^\circ$ entlang der $[\bar{1}10]$ Richtung (durchgezogene Linie) und entlang der $[110]$ Richtung (gestrichelte Linie).

Eine einfache Erklärung dieser Spektrumsänderungen ist durch Beugungseffekte der emittierten Elektronenwellen auf dem Weg zum Spektrometer möglich. Intensitätsänderungen der geschilderten Ausprägung werden bei Elektronen-Diffraktionsexperimenten zur Strukturanalyse der untersuchten Oberflächen ausgenutzt. Da in diesem Experiment starke Veränderungen der Signalintensitäten auftreten, kann davon ausgegangen werden, daß sich die untersuchte Oberflächenrekonstruktion für derartige Experimente in Zukunft besonders gut eignet. Außerdem beweisen diese Beobachtungen, daß die $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion eine wohlgeordnete Oberfläche ist. Sie lassen im speziellen vermuten, daß lokal um Oberflächenatome der Spezies S2 eine hohe Oberflächenordnung vorliegt, da eine hohe lokale Ordnung rund um das Emitteratom Voraussetzung für starke Photoelektronen-Diffraktionseffekte ist. Die beobachtete Signalüberhöhung der einzelnen Komponenten führt allerdings zu dem bereits erwähnten Problem, daß eine detaillierte Untersuchung der Oberflächenzusammensetzung mit den hier aufgenommenen einzelnen Spektren nicht durchgeführt werden kann.

Besonders interessant für die weitere Analyse wäre das Intensitätsverhältnis zwischen den beiden Komponenten S1 und S2. Von Tabelle 1 ist jedoch bekannt, daß dieses Verhältnis bei einer Photonenenergie von 130 eV zwischen ungefähr 2 und 4 schwankt. Die beschriebenen Diffraktionseffekte beeinflussen ebenfalls die Höhe beider Signale. Für die gezeigten Spektren konnten Verhältniswerte von 2 bzw. 5 gemessen werden. Zusätzlich wurde das Signalverhältnis von der Präparationsqualität der Oberfläche beinflußt, so daß direkte quantitative Rückschlüsse nicht möglich sind.

Die Komponente S1 ist sehr breit, im speziellen bei maximaler Oberflächenempfindlichkeit, wie in Abbildung 29 gezeigt. Diese Tatsache führt zu der Frage, ob S1 aus zwei sich überlappenden Signalkomponenten bestehen könnte. In den Spektrenanpassungen wurde jedoch kein Hinweis auf eine zweite Komponente gefunden. Allerdings kann wegen der großen Halbwertsbreite von S1 nicht ausgeschlossen werden, daß bei einer sehr ähnlichen Bindungsenergie eine weitere Signalkomponente liegt. Diese Überlegung ist sicherlich auch auf die Signalkomponente S2 anwendbar und sollte insgesamt für die weitere Analyse der Spektren mitberücksichtigt werden.

Auch für die Rumpfniveau-Spektroskopie bietet sich ein Vergleich der gemessenen Spektren für die (2×1) - und die $c(4 \times 2)$ -Oberflächenrekonstruktion an. Die Spektren der (2×1) -Rekonstruktion wurden dazu der gleichen Fitprozedur unterzogen. Eine besonders gute Anpassung konnte wiederum mit den 4 Komponenten B, S1, S2 und D erreicht werden. In der folgenden Abbildung 31 ist ein Spektrum gezeigt, aufgenommen bei einer Photonenenergie von 130 eV und einem Emissionswinkel von 60° . Dieses Spektrum wird hier stellvertretend für andere Meßspektren der (2×1) -Oberflächenrekonstruktion mit dem in Abbildung 29 dargestellten Si 2p-Rumpfniveau der $c(4 \times 2)$ -Oberfläche verglichen.

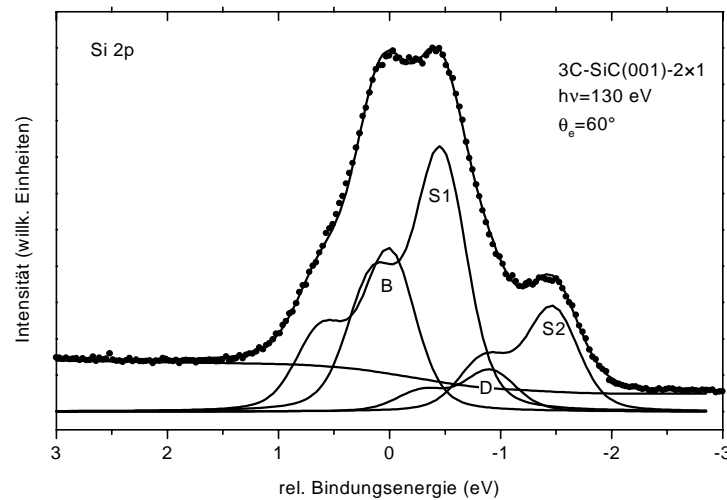


Abb. 31: Si 2p-Vergleichsspektrum der (2×1) -Rekonstruktion aufgenommen mit einer Photonenenergie von 130 eV und $\theta_e=60^\circ$.

Tab. 2: Ergebnis der in Abb. 31 gezeigten Zerlegung des Si 2p-Signals für die (2×1) -Rekonstruktion.

Komponente	Verschiebung (eV)	Gaußbreite (eV)	Anteil am Gesamtsignal (in %)
S1	- 0.46	0.43	46.1
S2	- 1.47	0.42	18.3
B	0	0.45	28.3
D	- 0.91	0.44	7.3

Die Daten der Spektrumszerlegung aus Tabelle 2 ergeben eine sehr gute Übereinstimmung mit den Daten der $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion aus Tabelle 1. Die Energielage der Einzelkomponenten liegen im Rahmen der Meßgenauigkeit bei ähnlichen Werten. Die etwas größere Abweichung für D resultiert aus der schwierigen Energiebestimmung dieser Komponente.

Auffallend ist, daß die Verhältnisse der vier Signalkomponenten für die (2×1) -Rekonstruktion abweichende Ergebnisse im Vergleich zu der $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion aufweisen. Da die Spektren bei gleichen Emissionswinkeln und gleichem Azimuth-

winkel aufgenommen wurden, spielen Elektronenbeugungseffekte keine Rolle und die Signalverhältnisse lassen sich direkt miteinander vergleichen. Während die Anteile am Gesamtspektrum der Komponenten B und D bei der (2×1) -Oberfläche höher ausfallen, verlieren S1 und S2 an Intensität. Diese Beobachtung ist auch in den gezeigten Spektren direkt sichtbar. Unter Berücksichtigung der obigen Schlußfolgerungen bedeutet dies, daß in den Spektren der (2×1) -Rekonstruktion der Anteil der Oberflächenbeiträge abnimmt und gleichzeitig der Anteil der Volumenatome (B) und des Defektbeitrages (D) zunimmt.

Aufbauend auf den gefundenen Resultaten zur elektronischen Bandstruktur der beiden Rekonstruktionen bestätigen auch diese Ergebnisse, daß die (2×1) - und die $c(4 \times 2)$ -Oberflächen eine sehr große Ähnlichkeit besitzen. Die Rumpfniveau-Spektren beider Rekonstruktionen können durch dieselben Signalkomponenten angepaßt werden. Gemessene Unterschiede in den einzelnen Signalbeiträgen lassen sich durch einen erhöhten Anteil an Defekten auf der (2×1) -Oberfläche erklären, der zu einer höheren Intensität der Defektkomponente D führt. Gleichzeitig ist es naheliegend, daß eine größere Unordnung auf der (2×1) -Oberflächenstruktur die Signalbeiträge S1 und S2 der Oberflächenatome verkleinert, da weniger Atome die beiden möglichen idealen Oberflächenplätze besetzen.

Wie Tabelle 3 belegt, decken sich die gefundenen Energiewerte der Komponenten S1 und S2 mit früheren Messungen anderer Gruppen für beide Rekonstruktionen. Sowohl in der Arbeit von Yeom et al. als auch in dieser Arbeit wurde die Existenz einer dritten Komponente D angenommen, um die Spektrenanpassung bestmöglich vorzunehmen. Wahrscheinlich aufgrund der schlechteren Energieauflösungen konnte diese Komponente nicht von den anderen beiden Gruppen in den Spektren beobachtet werden.

Tab. 3: Vergleich der Ergebnisse der Si 2p-Spektrenzerlegung mit anderen Arbeiten.

	Untersuchte Rekonstruktion	Energilage (eV)	Energilage (eV)	Energilage (eV)
		S1	S2	D
Diese Arbeit	(2×1) , $c(4 \times 2)$	0.43 – 0.46	1.43 – 1.47	0.90 – 1.08
Yeom et al.[76]	(2×1)	0.50	1.50	0.96
Shek et al. [56]	$c(4 \times 2)^*$	0.45	1.41	–
Bermudez et al. [55]	(2×1)	0.60	1.50 – 1.60	–

Um die Herkunft der verschiedenen Signalkomponenten in den Spektren genauer zu untersuchen, ist es sinnvoll die unterschiedlichen Ursachen für die Verschiebungen der Rumpfniveaus zu betrachten. In einfacher Näherung, die wie bereits angesprochen für Halbleiter meist zutreffend ist, werden nur Unterschiede in den Anfangszuständen der Elektronen berücksichtigt. Für SiC sind dies Ladungsverschiebungen aufgrund der Si–C und Si–Si Bindungen. Die Si–C-Bindung ist eine sehr polare Bindung mit einem außerordentlich hohen Anteil an Ladungstransfer vom Si- zum C-Atom. Dieses führt zu erhöhten Bindungsenergien der betroffenen Si-Rumpfniveaus. Für Si-Atome im Volumen des Kristalls, die Bindungen mit jeweils vier C-Atomen eingehen, wird deshalb die höchste Bindungsenergie erwartet. Auch aus diesem Grund wurde die Komponente B als Volumenkomponente in den Spektren identifiziert.

Si-Atome in der obersten Monolage des SiC-Festkörpers sind an zwei C-Atomen gebunden und sollten somit eine niedrigere Si 2p-Bindungsenergie aufweisen als die Si-Atome des Volumengitters. Die Si 2p-Bindungsenergie der Si-Atome der zweiten Lage, die durch vier C-Atome gebunden sind, können ebenfalls von dem Energiewert der Volumenatome abweichen, falls in diesem Bereich etwas andere Geometrie- und Ladungsordnungen vorherrschen. Si-Adatome oberhalb der obersten Si-Monolage, die damit keine Bindungen mit C-Atomen besitzen, haben grundsätzlich die kleinsten Si 2p-Bindungsenergien. Allerdings kann auch hier ein vorhandener Ladungstransfer innerhalb der Si–Si-Bindung zu einer Energieverschiebung führen. In einem geneigten Si-Dimer tritt die Ladungsverschiebung von dem unteren Atom zum obersten Dimeratom ein. Die Si 2p-Spektren werden erkennbar aufgespalten, im Fall der Si(001)-Oberfläche wurde eine Aufspaltung von 0.55 eV in den Spektren beobachtet.

Der beschriebene Trend in der Energieverschiebung der Rumpfniveaus auf der 3C-SiC(001)-Oberfläche wird bestätigt durch kürzlich erschienene theoretische Ergebnisse von Catellani et al. [77]. Für Si-Atome der obersten Lage fanden sie Verschiebungen der Bindungsenergien von -0.9 eV für das 1-ML 2×1 Dimermodell und -1.0 bis -1.1 eV für das AUDD $c(4 \times 2)$ -Modell. Nach ihren Berechnungen verursachen Defekte durch fehlende Si-Dimere auf diesen Oberflächen Shifts von -0.8 bis -1.1 eV in den Si 2p-Spektren. Diese Werte sind in guter Übereinstimmung mit der hier gefundenen Energielage des Defektbeitrages D. Die Beobachtung, daß die Komponente D auf der (2×1) -Oberfläche einen höheren Signalbeitrag liefert, ist übereinstimmend mit Ergebnissen anderer Gruppen [56,62], die eine (2×1) -Rekonstruktion in Si-ärmeren Bereichen der Probenoberflächen gefunden haben.

Andere Defektmöglichkeiten der beiden untersuchten rekonstruierten SiC(001)-Oberflächen sind Si-Adatome bzw. zusätzliche Si-Dimere auf der obersten Atomlage infolge von überschüssigem Silizium. Die Berechnungen ergaben hierfür jeweils Verschiebungen von -0.2 eV bzw. -1.4 eV. Der letztgenannte Wert der zusätzlichen Si-Dimere ist identisch mit der Energielage der gefundenen Signalkomponente S2. Jedoch sind von Yeom et al. [49] auf der 3C-SiC(001) (3×2) -Oberfläche Si 2p-Core-level

Verschiebungen symmetrischer Si-Dimere von -0.92 eV gemessen worden. Solche Unterschiede können sich noch innerhalb der Fehlergrenzen der theoretischen Berechnungen bewegen. Wie in der Referenz [77] angegeben, wird normalerweise in der genutzten Methode die errechnete Verschiebung der Rumpfniveaus zu hoch abgeschätzt, so daß die Ergebnisse von Catellani et al. [77] nur eine Trendabschätzung der Bindungsenergien zulassen.

Eine interessante Fragestellung ergibt sich nun für alle drei gefundenen Signalkomponenten S1, S2 und D in Zusammenhang mit den theoretischen und experimentellen Modellen der (2×1) - und $c(4 \times 2)$ -Oberflächenrekonstruktionen.

Für das 1-ML 2×1 Dimermodell (Abbildung 10 a) wäre sicherlich nur eine Oberflächenkomponente in den Spektren erwartet worden, da es nur einen ausgezeichneten Besetzungsplatz auf der Oberfläche für die Siliziumatome gibt. Dies wurde in den Rechnungen von Catellani et al. [77] bestätigt. Eine mögliche Komponente der zweiten Si-Lage wurde nicht erwähnt. Somit scheidet dieses Modell zur Erklärung der gemessenen Spektren aus.

Eine „up and down“ Anordnung der Dimere wie im Fall des AUDD-Modell der $c(4 \times 2)$ -Oberfläche (Abbildung 10 b) würde zwar zu einer weiteren Oberflächenkomponente führen, die Berechnungen von Catellani et al. [77] zeigen jedoch, daß beide Komponenten nur um 0.1 eV zueinander verschoben sind. Die Energiedifferenz zwischen S1 und S2 von ungefähr 1 eV ist damit viel größer, als die berechnete Aufspaltung für das AUDD-Modell. Außerdem sollten die Intensitäten der „up“ und „down“-Komponenten ungefähr gleich groß sein. Wie oben erwähnt, ist es vorstellbar, daß S1 aus mehreren Beiträgen besteht. Um die hier präsentierten Ergebnisse in Einklang mit dem AUDD-Modell zu bringen, muß S1 mindestens zwei Komponenten beinhalten, eine ungefähr so groß wie S2 von den „up“ (oder von den „down“-Dimeren) und eine zweite von der zweiten Si-Lage. Alternativ könnte S1 die beiden „up“ und „down“-Dimerbeiträge beinhalten, die laut Berechnungen [77] nur um 0.1 eV aufgespalten sind. Jedoch gibt es dann keine sinnvolle Erklärung für S2.

Eine gerade erst erschienene Veröffentlichung von Aristov et al. [78] unterstützt jedoch durch eine Spektrenanpassung mit 5 Signalkomponenten das AUDD-Modell. Die Spektren sind in ähnlicher Auflösung aufgenommen worden und zeigen identische Spektrenverläufe. Die von Aristov et al. gewählte Signalzerlegung erscheint jedoch im ersten Moment etwas spekulativ. Auch in ihrem Fall ist der große Energieunterschied von 0.9 eV zwischen den beiden Dimerkomponenten im Widerspruch zu den theoretischen Ergebnissen [77]. Mit den hier gezeigten Ergebnissen kann aber auch ein solcher Ansatz nicht ausgeschlossen werden. Allerdings ist anzumerken, daß die gemessenen Si 2p-Komponenten in diesem Experiment breiter als in der hier gezeigten Arbeit sind. Aristov et al. [78] benutzte Lorentz- und Gaußbreiten von jeweils 0.085 eV und $0.55 - 0.60$ eV in ihrer Kurvenauswertung, während hier Parameter von 0.15 eV bzw. $0.42 - 0.45$ eV gewählt wurden. Das bedeutet, daß die experimentelle Unsicherheit in der

jeweiligen Bestimmung der einzelnen Rumpfniveau-Komponenten bei Aristov et al. [78] größer ist.

Für das MRAD-Modell sind 3 verschiedene Oberflächenplätze der Siliziumatome sichtbar, die beiden Dimeratome „up“ und „down“ mit je $1/4$ ML Bedeckung und die darunter liegenden Dimere der vollen Si Monolage (Abbildung 10 c). Wegen der starken Verkippung der Dimere und der damit verbundenen Ladungsverschiebung in Richtung der „up“-Dimeratome, muß eine starke Energieaufspaltung der Si 2p-Komponenten der beiden Dimeratome angenommen werden. Ursprung der S2-Komponente wären dann die „up“-Dimeratome. S1 beinhaltet dann Beiträge der „down“-Dimeratome, überlappend mit dem Signal der vollen Si-Monolage. Die beiden Komponenten S1 und S2 in den Spektren lassen sich somit mit dem MRAD-Modell in diesem einfachen Ansatz in Übereinstimmung bringen. Die relativen Bindungsenergien für die Dimeratome, -0.44 eV bzw. -1.44 eV, sind zudem relativ symmetrisch rund um den Wert von -0.92 eV der symmetrischen Dimere der (3×2) -Rekonstruktion [49].

6.7 Zusammenfassung der Ergebnisse der 3C-SiC(001)-Oberflächen

Zusammenfassend kann ausgesagt werden, daß die Auswertung der Si 2p-Spektren hier keines der bekannten Modelle für die $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion eindeutig bestätigt. Die identifizierten wenigen Signalkomponenten der Spektren scheinen besser mit dem MRAD-Modell als mit dem AUDD-Modell übereinzustimmen. Auf der anderen Seite ist es möglich, daß weitere, nicht aufgelöste Komponenten innerhalb der Hauptstrukturen der Si 2p-Spektren verborgen sind. Aufgrund der von Phononen induzierten Verbreiterung der Spektrensignale ist eine Identifizierung aller Komponenten erschwert. Ein zukünftiger Ausweg zur Lösung des Strukturproblems sind Photoelektronen-Beugungsexperimente im Bereich der Si 2p-Linie. Insbesondere die S2-Komponente ist ideal geeignet für derartige Messungen. Eine solche Vorgehensweise wird sicherlich die Frage beantworten, ob S2 durch „up“-Dimeratome oder durch symmetrische Si-Dimere verursacht wird. Möglich ist jedoch auch, daß S2 durch andere Bindungskonfigurationen verursacht wird.

Die hier gezeigten ARUPS-Messungen zeigen eine nicht ausreichende Übereinstimmung in den experimentellen und theoretischen Bandverläufen der vorliegenden Modelle. Für eine abschließende Aussage fehlt jedoch eine berechnete Bandstruktur unter Berücksichtigung des AUDD-Modells. In letzter Zeit wurde die Vermutung geäußert [79], daß die bisher genutzten *ab initio* Berechnungsmethoden für die $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion nicht anwendbar sind und zu Fehlabschätzungen führen können. Die Ergebnisse dieser Arbeit motivieren weitere theoretische Untersuchungen, um die vorhandenen Unterschiede in Theorie und Experiment aufzuklären.

Eine endgültige Strukturlösung der $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion ist aufgrund der vorliegenden Resultate nur in Verbindung mit der untersuchten (2×1) -Rekonstruktion

möglich. Es wurde gezeigt, daß die beobachtete (2×1) -Rekonstruktion keine geordnete Oberflächenstruktur ist, sondern daß diese aus einer Unordnung der idealen $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion resultiert. Es bleibt jedoch die Frage bestehen, auf welche Art und Weise die weitreichende Symmetrie der $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion wegfällt.

Für das MRAD-Strukturmodell ist der Übergang zur (2×1) -Periodizität nur durch ein Aufbrechen der Dimerbindungen möglich. Eine solcher Bindungsbruch ist bei Raumtemperatur jedoch sehr unwahrscheinlich. Das AUDD-Modell ist hingegen in der Lage durch Höhenveränderungen benachbarter Dimere den Übergang von der $c(4 \times 2)$ - zur (2×1) -Symmetrie zu vollziehen. Auch andere Strukturansätze kommen in Frage, wenn als grundlegender Baustein dieser Oberflächen eine (2×1) -Periodizität vorliegt.

In Zukunft ist zu untersuchen, wodurch die Symmetrie der $c(4 \times 2)$ -Oberfläche gestört wird. Sicherlich kommen Defekte auf der Oberfläche als Ursache in Frage. Für kommende Experimente ist eine genauere Untersuchung der vorliegenden Defektarten sinnvoll. Auch Fremdatome auf der Oberfläche können die Oberflächenordnung beeinträchtigen. Für nachfolgende Untersuchungen der $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion sind deshalb Bedeckungsexperimente mit Fremdatomen geplant.

7 Messungen an 6H-SiC(0001)-Oberflächen

7.1 Übersicht über bisherige Arbeiten

Die (0001)-Oberfläche der hexagonalen Polytypen des SiC entspricht den (111)-Oberflächen des kubischen Polytyps. Im Falle des kubischen SiC ist die Stapelfolge der Si-C-Doppelschichten entlang der Oberflächennormalen eindeutig. Für die hexagonalen Polytypen ist hingegen zu beachten, daß die Stapelrichtung nach spätestens 2 (4H-SiC) bzw. 3 (6H-SiC) Doppellagen umklappt. Die Oberflächenmorphologie dieser Kristalle kann von dem Abstand dieser ersten Stapelrichtungsänderung von der Oberfläche abhängen. Entsprechende Untersuchungen sind von Starke et al. [80] durchgeführt worden. Zu beachten ist jedoch, daß sich die beiden Polytypen nicht in ihrem Rekonstruktionsverhalten der Oberflächen unterscheiden und somit Meßergebnisse identischer Rekonstruktionen beider Typen verglichen werden können.

Van Bommel et al. [81] beobachteten ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R30°- und ($6\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$)-R30°-LEED-Muster (im folgenden kurz ($\sqrt{3}$) bzw. ($6\sqrt{3}$)) an 6H-Oberflächen nach Heizschritten bei 250 °C bzw. 800 °C. Weiteres Heizen bei Temperaturen über 1000 °C führte zu einer Graphitisierung der Oberfläche. Si-reiche Rekonstruktionen wurden zunächst von Kaplan und Parrill [82] beschrieben. Sie beobachteten eine (3×3)-Rekonstruktion, die sie aufgrund ihrer AES-Ergebnisse auf eine zusätzliche Si-Doppellage an der Oberfläche zurückführten. Li et al. [83] berichten von weiteren Rekonstruktionen (2×3 , $2\sqrt{3} \times 6\sqrt{3}$) mit Si-Gehalten zwischen den ($\sqrt{3}$)- und (3×3)-Rekonstruktionen. Allerdings konnten sie diese Rekonstruktionen nur mit Hilfe hoch ortsaufgelöster Untersuchungsmethoden beobachten, es handelte sich vermutlich um Übergangsstrukturen.

Proben, die ein ($6\sqrt{3}$)-Beugungsmuster zeigten, weisen bei rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen eine (6×6)-Symmetrie [84,85] bzw. ein Gemisch von (6×6)- und (5×5)-rekonstruierten Bereichen [86] auf. Die ursprüngliche Interpretation von Chang [84], daß bereits die ($6\sqrt{3}$)-Rekonstruktion auf eine Monolage Graphit an der Oberfläche zurückzuführen sei, wurde durch hochauflösende Photoemissionsuntersuchungen von Johansson et al. [87] widerlegt. Für Proben mit gut entwickelten ($6\sqrt{3}$)-Beugungsmustern lassen sich keine graphitischen Komponenten im C 1s-Spektrum nachweisen [87], obwohl die Oberfläche metallisches Verhalten zeigt [88]. Mårtensson et al. beschrieben [89] das ($6\sqrt{3}$)-Beugungsbild durch eine Überlagerung von (6×6)- und (5×5)-rekonstruierten Domänen. Graphitisierung der Oberfläche führt lediglich zu einer Modifizierung der mittels STM beobachteten Strukturen, nicht zu neuen Rekonstruktionen. Ein Strukturmodell für die ($6\sqrt{3}$)-Rekonstruktion wurde von ihnen aufgrund der komplexen in STM beobachteten Strukturen nicht angegeben.

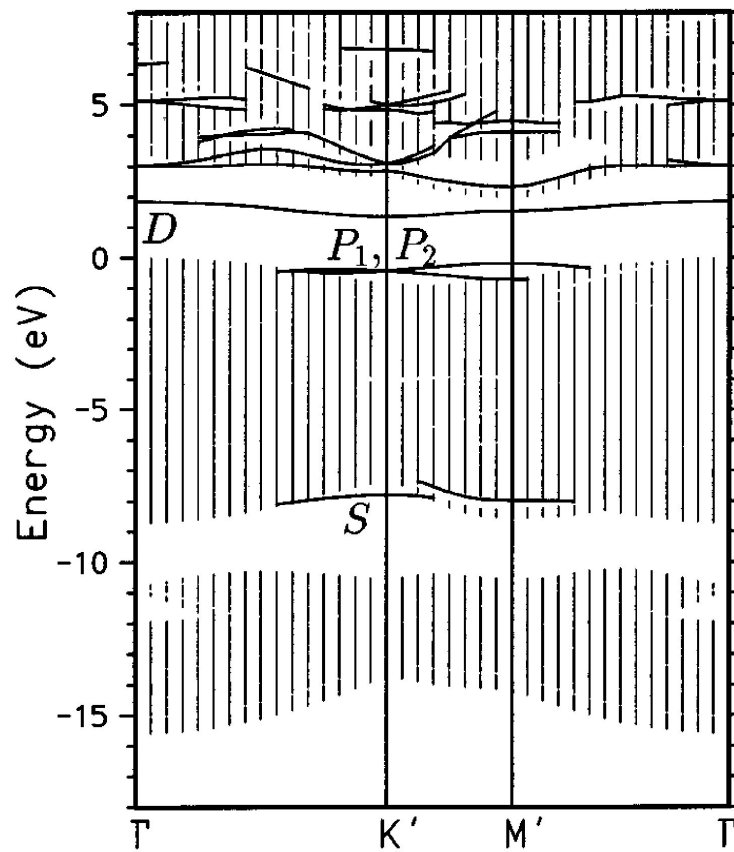
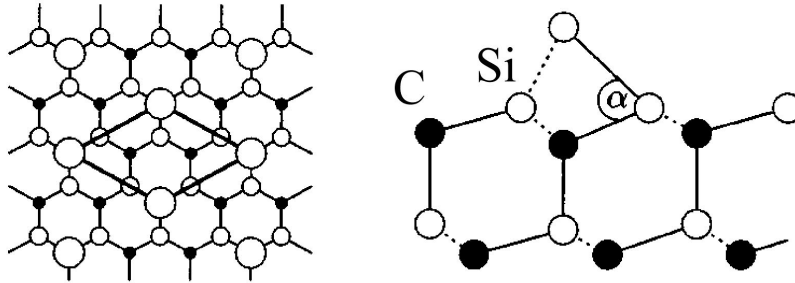
$\text{Si}(T_4)$ 

Abb. 32: $\text{Si}(T_4)$ -Modell der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R}30^\circ$ -Rekonstruktion in Aufsicht und Seitenansicht. Ebenfalls abgebildet ist die zugehörige berechnete Oberflächenbandstruktur [97].

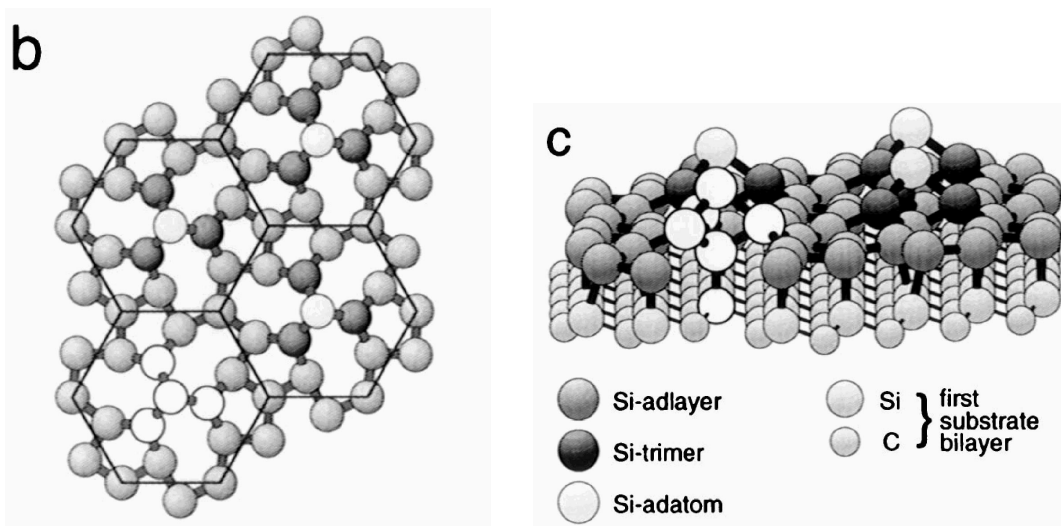
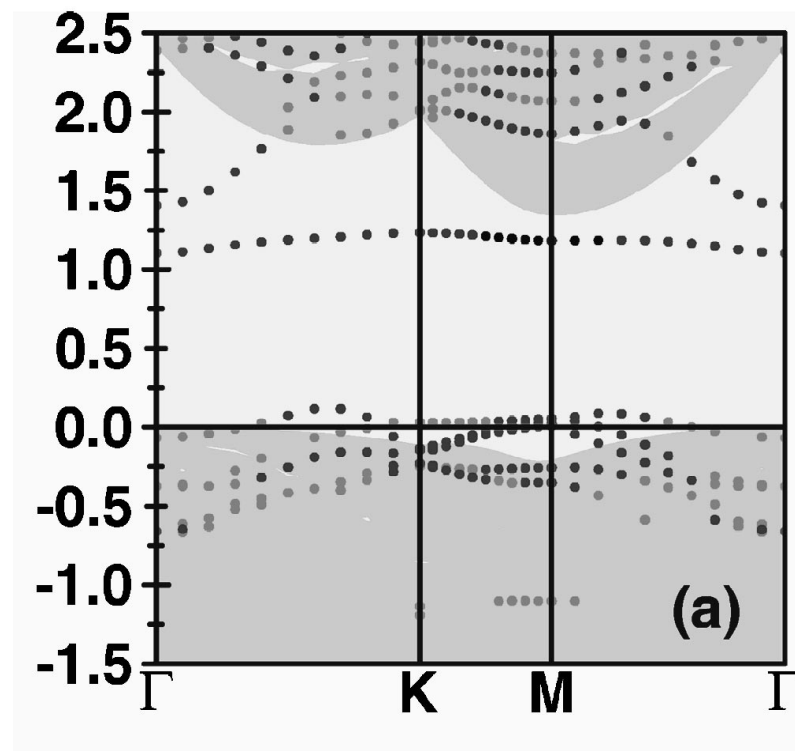


Abb. 33: Erlangen-Jena-Modell [109] der (3×3) -Rekonstruktion in Aufsicht und Seitenansicht. Es sind nur Si Atome dargestellt. Gezeigt ist auch die dazu berechnete Oberflächenbandstruktur [108].

Auch für die ($\sqrt{3}$)-Rekonstruktion liegt eine Vielzahl von experimentellen Ergebnissen vor. Es wurden dabei zwei verschiedene Wege zur Präparation beschrieben. Owman und Mårtensson [86] beobachteten die ($\sqrt{3}$)-Rekonstruktion auf der 6H-Oberfläche im Rastertunnelmikroskop nach einem Heizschritt bei 950 °C. Sie beobachteten, unabhängig von der Polarität der Tunnelspannung, eine regelmäßige Anordnung von Hervorhebungen, die sie als Adatome oder Adatomcluster interpretierten. Li et al. [90] präparierten die ($\sqrt{3}$)-Oberfläche durch Heizen bei 950°C im Si-Dampfstrahl. In ihren Untersuchungen fanden sie für unbesetzte Zustände eine ähnliche Struktur wie Owman und Mårtensson, beim Tunneln aus besetzten Probenzuständen ergab sich hingegen eine Wabenstruktur. Sie favorisierten daher ein Leerstellen-Modell [91], bei dem entweder in der obersten Substratlage oder in einer adsorbierten Si-Schicht jedes dritte Atom fehlt.

Die widersprüchlichen Ergebnisse könnten auf die unterschiedlichen Präparationsmethoden (Heizen mit bzw. ohne Si-Dampfstrahl) zurückzuführen sein. Allerdings sind in neueren Untersuchungen, die die Präparation im Dampfstrahl verwenden, beide Ergebnisse reproduziert worden: Kulakov et al. [92] fanden eine Kontrastumkehr bei Polaritätswechsel, Starke et al. [93] beobachteten unabhängig von der Tunnelspannung eine Adatomstruktur.

Aufgrund der vergleichsweise kleinen Einheitszelle existieren auch eine Reihe von theoretischen Untersuchungen zur ($\sqrt{3}$)-Rekonstruktion. Badziag [94,95] favorisiert hydrogenierte Kohlenstoff-Trimere in einer „Melkschemel“-Konfiguration. Dabei ergibt sich nur ein geringer Energieunterschied zwischen Trimeren in H_3 - und T_4 -Position. *Ab initio* Rechnungen mehrerer Gruppen [96,97,98] bevorzugen hingegen übereinstimmend ein Si-Adatom in T_4 -Position. Insbesondere finden Sabisch et al., daß das von Badziag vorgeschlagene Modell der C-Trimere in T_4 -Position energetisch ungünstiger als alle weiteren untersuchten Modelle ist [97]. Wie in Abbildung 32 gezeigt, besetzt das Si-Adatom beim favorisierten $Si(T_4)$ -Modell eine dreifach gebundene Position über einem C-Atom der zweiten Lage. Es sind bisher Bandstrukturberechnungen für dieses Si-Adatom-Modell der ($\sqrt{3}$)-Rekonstruktion durchgeführt worden [96,97]. Es ergibt sich ein einzelnes halbgefülltes Oberflächenband, diese Rekonstruktion zeigt also metallisches Verhalten.

Hochauflösende Photoemissionsuntersuchungen der ($\sqrt{3}$)-Rekonstruktion [87] zeigten zwei Oberflächenkomponenten sowohl für das C 1s als auch das Si 2p-Rumpfniveau. Johansson et al. [87] sehen darin einen Widerspruch zum $Si(T_4)$ -Modell, das die Existenz zweier Oberflächenkomponenten für beide Atomsorten nicht erklären könne. Allerdings zeigen die Rechnungen von Northrup und Neugebauer [96] und Sabisch et al. [97], daß die C-Atome der zweiten Lage unterschiedlich relaxieren: Die Atome unterhalb des Adatoms relaxieren ins Volumen, die anderen in Richtung Oberfläche. Somit können die gefundenen Oberflächenkomponenten erklärt werden und stehen

nicht im Widerspruch zum Si(T₄)-Modell. Neuere LEED- und STM-Experimente von Starke et al. [99] liefern weitere Unterstützung für dieses Modell.

Valenzband-Photoemissionsmessungen zeigen zwar einen deutlichen Oberflächenzustand [88,100], das zugehörige Band ist jedoch voll besetzt [101]. Die Oberfläche ist demzufolge halbleitend. Ergänzend finden Themlin et al. [102] ein unbesetztes Oberflächenband oberhalb der Fermi-Energie. Dieser Widerspruch zwischen Theorie und Experiment für das Si(T₄)-Modell erklärt Northrup [103] durch die Verwendung der Ein-Elektronen-Näherung der DFT-LDA-Methode in der Theorie. Bei der Berücksichtigung einer möglichen starken Elektronenkorrelation in der Viel-Elektronen-Näherung führt die Elektron-Elektron-Wechselwirkung in der Mott-Hubbard-Theorie zu einer Aufspaltung des halb besetzten Zustandes und so zu einer Oberfläche mit halbleitenden Eigenschaften.

Im Rahmen dieser Arbeit wird erstmals die gesamte Bandstruktur der ($\sqrt{3}$)-Rekonstruktion mit einer Kombination aus ARUPS- und IPES-Messungen untersucht. Dadurch ist es möglich, sehr genaue Aussagen über die Energielücke zwischen besetzten und unbesetzten Elektronenzuständen zu machen.

Die (3 × 3) ist die Si-reichste Rekonstruktion der 6H-SiC(0001)-Oberfläche. Weitere Si-Adsorption führt zu heteroepitaktischem Wachstum von Si auf SiC und zur Ausbildung der Si(111)-(7 × 7)-Rekonstruktion [91,104]. Die (3 × 3)-Struktur ist von großem Interesse für das Wachstum von SiC. Sie zeigt eine hohe Adatommobilität, die wiederum Stufenwachstum [105] bzw. zweidimensionale Keimbildung [106] fördert. Kürzlich veröffentlichte Ergebnisse [99] zeigen, daß die Präparation der (3 × 3)-Oberfläche Einfluß auf die Stapelfolge beim anschließenden Wachstumsprozeß haben kann. Im Gegensatz zur ($\sqrt{3}$)-Rekonstruktion ist die (3 × 3)-Struktur bisher nur Gegenstand weniger Untersuchungen. Ursache hierfür ist wahrscheinlich der erhöhte Präparationsaufwand der Oberflächenrekonstruktion.

Auf der Basis des Dimer-Adatom-Stapelfehler-(DAS)-Modells der Si(111)-(7 × 7)-Rekonstruktion schlug Kaplan zuerst ein Modell der SiC(0001)-(3 × 3)-Überstruktur vor, das pro Einheitszelle 2 Adatome und 3 Dimere vorsah [107]. Dieses Modell geht von einer zusätzlichen Si-Bedeckung von $\theta_{\text{Si}} = 16/9$ ML auf dem Si-terminierten Substrat aus. In späteren STM-Untersuchungen konnte jedoch nur ein Adatom pro Elementarzelle beobachtet werden. Kulakov et al. [104] modifizierten das DAS-Modell dahingehend, daß die Elementarzelle bei einer Si-Bedeckung von $\theta_{\text{Si}} = 11/9$ ML nur 1 Adatom und 3 Dimere enthält. Dieses Modell weist die „corner holes“ der DAS-Struktur auf, die jedoch für die (3 × 3)-Rekonstruktion nicht beobachtet werden.

Aufgrund von *ab initio* Rechnungen bevorzugen Furthmüller et al. [108] ein Modell mit einer Bedeckung von $\theta_{\text{Si}} = 13/9$ ML, bei dem ein Adtetramer auf einer kompletten Si-Adlage ruht. Dieses Modell wird im folgenden „Erlangen-Jena-Modell“ genannt. Es ist in Abbildung 33 dargestellt. Starke et al. [109] erhalten aus der Analyse ihrer

LEED-holographischen Daten alle Strukturelemente dieses Modells, insbesondere beobachten sie die vorhergesagte Verdrehung des Adtetramers.

Seit kurzem liegen Bandstrukturberechnungen für die beiden letztgenannten Modelle vor [108]. Für das Erlangen-Jena-Modell sind die Ergebnisse in der Abbildung 33 dargestellt. Ein halb besetzter Oberflächenzustand, der den „dangling bonds“ zugeordnet werden kann, verläuft durch die Volumenbandlücke. Durch die DFT-LDA-Methode ist die Bandlücke mit 1.4 eV zu klein dargestellt. Wichtig ist jedoch, daß die Oberfläche nach diesen Berechnungen einen metallischen Charakter besitzt. Im Gegensatz dazu sind bei ersten ARUPS-Messungen der (3×3) -Rekonstruktion [110] 3 besetzte Oberflächenzustände und eine halbleitende Oberfläche beobachtet worden.

In dieser Arbeit werden erstmalig die unbesetzten Zustände dieser Oberflächenrekonstruktion untersucht. Durch die verwendete Kombination von ARUPS und IPES in einem Vakuumsystem wird die Bandlücke zwischen besetzten und unbesetzten Oberflächenzuständen bestimmt und diese Ergebnisse unter Berücksichtigung neuester Theorieergebnisse diskutiert. Teile dieser Arbeit sind bereits an anderer Stelle publiziert [111].

7.2 Proben und Präparation

Als Probenmaterial stand ein 6H-SiC-Wafer der Firma Cree Research zur Verfügung. Die Dicke der Proben ist auf dem zugehörigen Datenblatt mit 0.33 mm angegeben. Alle Proben sind n-dotiert mit einer Stickstoffkonzentration von $2.0 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Der spezifische Widerstand des 6H-Materials beträgt $0.062 \Omega \cdot \text{cm}$.

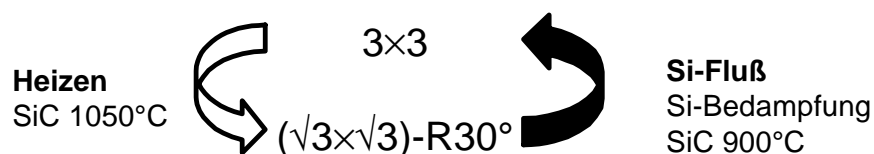


Abb. 34: Schematische Darstellung des Präparationszyklus für die beiden untersuchten 6H-SiC(0001)-Oberflächenrekonstruktionen.

Die folgenden Experimente sind im ARUPS / IPES-Labor der Experimentellen Physik 1 an der Universität Dortmund durchgeführt worden. Zur Präparation wird die Probe zunächst im Ultraschallbad mit Ethanol und Aceton entfettet, danach mit Flußsäure (2%) geätzt und anschließend in destilliertem Wasser gespült. Nach dem Einschleusen der Probe wurde diese längere Zeit bei 600 °C entgast. Eine Kontrolle

der Oberflächenrekonstruktion mit LEED ergab diffuse (1×1) -Reflexe. Es ist jedoch bekannt, daß diese Oberfläche mit Sauerstoff verunreinigt ist und keine ideale Oberflächenrekonstruktion darstellt. Zur weiteren Präparation wurde die Probe einige Minuten bei einer Temperatur von 900 °C und dann bei 1050 °C geheizt. Bei der letztgenannten Temperatur wird wie bei den kubischen SiC-Proben der Siliziumanteil auf der Oberfläche verringert. Nach einigen Minuten Heizzeit waren $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ LEED-Muster sichtbar. Um eine weitere Reinigung der Probe durchzuführen, wurde diese daraufhin im Siliziumfluß geheizt. Wie bereits von anderen Gruppen berichtet worden ist, geht die Oberfläche dabei in eine Silizium-reichere (3×3) -Rekonstruktion über. Die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -R 30° -Oberflächenstruktur wurde dann wieder durch Heizen bei 1050 °C ohne Si-Fluß erreicht. Mit dem in Abbildung 34 dargestellten Zyklus konnten beide Rekonstruktionen mit sehr guter Reproduzierbarkeit präpariert werden.

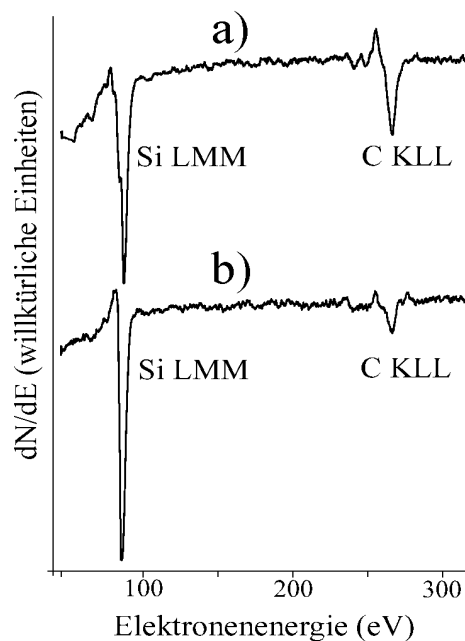


Abb. 35: AES-Spektren der a) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -R 30° - und b) (3×3) -Rekonstruktionen der 6H-SiC(0001)-Oberfläche. Es sind die Si (LMM)- und C (KLL)-Übergänge dargestellt.

Neben der Charakterisierung mit LEED konnte auch das Si (LMM) zu C (KLL) Signalhöhenverhältnis mit AES zur Identifizierung der Oberflächen herangezogen werden (Abbildung 35). Für die $(\sqrt{3})$ -Oberflächenrekonstruktion ergab sich ein AES-Signalverhältnis von 2.0 ± 0.3 und für die (3×3) -Rekonstruktion ein Verhältnis von 5.9 ± 0.3 . Die gefundenen Signalstrukturen und die gemessenen Werte stimmen gut mit veröffentlichten Daten anderer Gruppen [107,112] überein.

Aufladungseffekte bei beiden Charakterisierungsverfahren wurden nicht beobachtet. Da sowohl bei den LEED- als auch den AES-Messungen hohe Elektronenstromdichten von der Probe absorbiert werden müssen, war eine Aufladung der SiC-Probe bei den anschließenden Untersuchungen mit der direkten und inversen Photoemission nicht zu erwarten. Trotzdem durchgeführte Testmessungen mit einer veränderten Primärintensität der IPES-Elektronenkanone zeigten keine Energieverschiebungen in den Spektren. Somit eigneten sich die vorliegenden SiC-Proben aufgrund ihrer Dotierung und der vorliegenden intrinsischen Leitfähigkeit für die folgenden ARUPS- und IPES-Messungen.

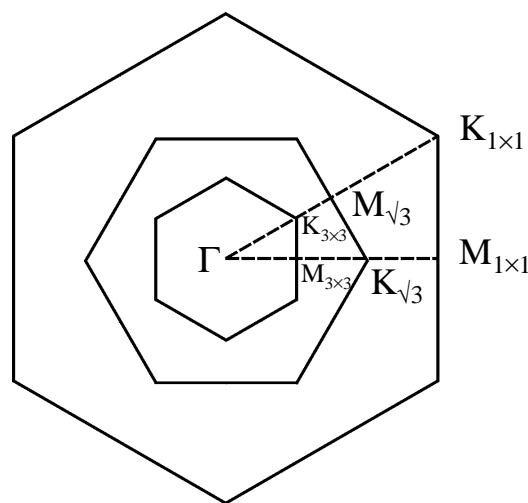


Abb. 36: Oberflächenbrillouinzone der (1×1) -, $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -R30°- und (3×3) -Rekonstruktionen mit ihren Symmetriepunkten.

Nach der erfolgten Präparation der jeweiligen Rekonstruktion wurde eine Ausrichtung der Probe anhand des LEED-Musters vorgenommen. Spektren wurden entlang den beiden in Abbildung 36 dargestellten Richtungen $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ und $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ der jeweiligen OBZ aufgenommen. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß durch Rückfalten auf die kleinere Brillouinzone der mit $M_{\sqrt{3}}$ bezeichnete k -Punkt dem $M_{3 \times 3}$ -Punkt entspricht. Ebenso entsprechen sich $K_{\sqrt{3}}$ und $\bar{\Gamma}_{3 \times 3}$, $K_{1 \times 1}$ und $K_{\sqrt{3}}$ sowie $M_{1 \times 1}$ und $M_{3 \times 3}$. Durch Messung entlang der Richtungen $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ und $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ läßt sich also auch die Dispersion entlang des Randes der jeweiligen Oberflächenbrillouinzone bestimmen.

7.3 Die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -R30°-Rekonstruktion

Winkelaufgelöste ARUPS-Spektren der $(\sqrt{3})$ -Rekonstruktion, aufgenommen in $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ Richtung, sind in Abbildung 37 dargestellt. In ihr lassen sich im wesentlichen drei Intensitätsmaxima unterscheiden. Das erste Maximum ist der Zustand S_1 , der bei 1.05 eV unterhalb der Fermi-Energie liegt. S_1 hat eine geringe Dispersion und verliert zu großen Winkeln hin an Intensität. Der zweite Zustand B_1 liegt bei einer Energie von -2.3 eV und dispergiert für große Emissionswinkel bis zu einer Energie von -2.9 eV. Das dritte Maximum B_b beinhaltet mehrere ineinander übergehende Zustände mit Energien unter -4.0 eV. Ein Intensitätsmaximum dieser Struktur ist bei 15° erreicht.

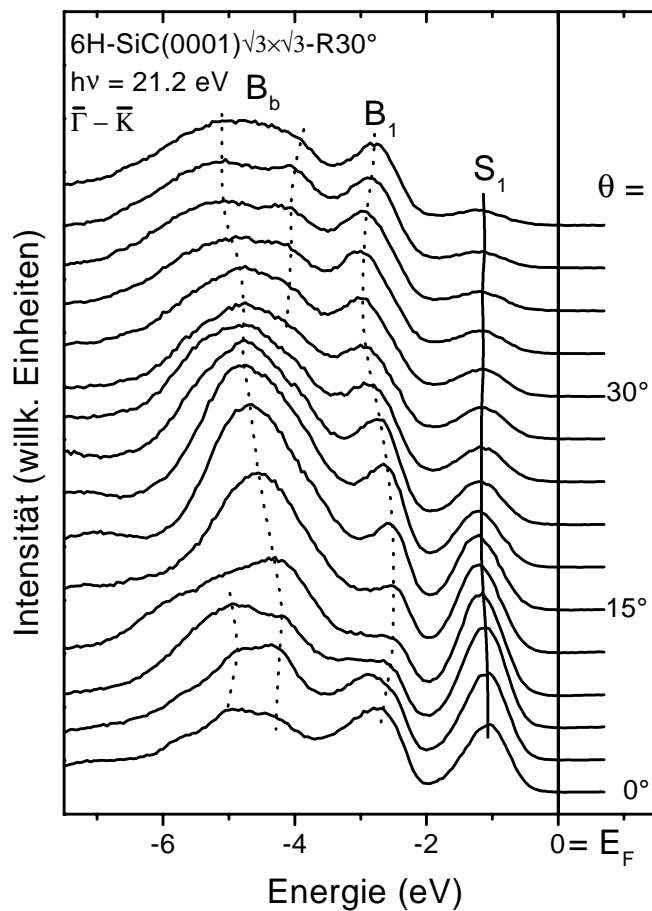


Abb. 37: Winkelaufgelöste ARUPS-Spektren der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -R30°-Rekonstruktion entlang der $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ Richtung mit einer Photonenenergie von 21.2 eV.

Um Volumenzustände von Oberflächenzuständen zu unterscheiden, wurde eine $(\sqrt{3})$ -rekonstruierte Probe in eine Wasserstoffatmosphäre gebracht ($p = 5 \cdot 10^{-8}$ mbar). Um eine rasche und steuerbare Bedeckung zu erreichen, wurden die chemisch passiven H_2 -Moleküle über eine Glühwendel in Wasserstoffradikale (H) aufgebrochen. Dieser

elementare Wasserstoff kann mit den ungebundenen Elektronenzuständen an der Oberfläche Bindungen eingehen. Die Bedeckungsdosis wird in der Einheit Langmuir angegeben.

In Abbildung 38 wird ein Spektrum einer sauberen Probe mit zwei Spektren unterschiedlicher Wasserstoff-Bedeckungen verglichen. Bei einer Kontrolle der Rekonstruktion mit LEED waren auch bei einer Bedeckung von 30 L ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R30°-Beugungsmuster zu erkennen. Mit steigender Bedeckungsrate nimmt die Signalhöhe des Zustandes S_1 ab. Das Maximum B_1 wird von der Bedeckung kaum beeinflusst. Bei hoher Bedeckung (30 L) ist eine Unschärfe in diesem Bereich auszumachen.

S_1 kann aufgrund seines Verschwindens bei der Adsorption als ein Oberflächenzustand identifiziert werden. Bei B_1 hingegen handelt es sich um einen Volumenzustand. Des Weiteren kann nun aus Abbildung 38 das Valenzbandmaximum in der abfallenden Flanke von B_1 bei einer Energie von $-2.0 (\pm 0.2)$ eV abgeschätzt werden. Diese Abschätzung wurde durch die Analyse mehrerer Spektren bestätigt.

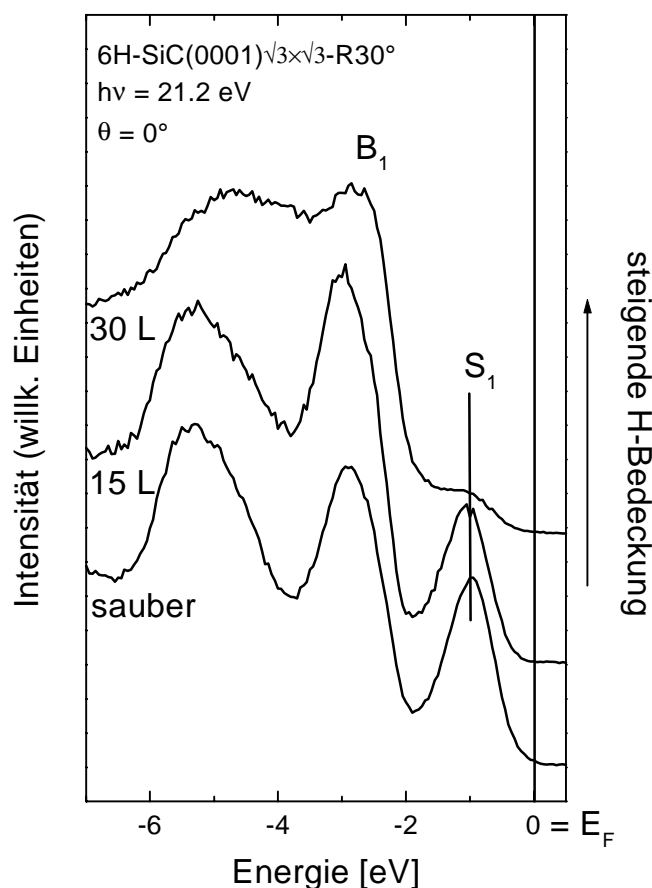


Abb. 38: ARUPS-Spektren der ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-R30°-Oberfläche für verschiedene Wasserstoffbedeckungen.

Der unbesetzte Bereich der Bandstruktur wurde mit IPES untersucht. Die Spektren in Abbildung 39 zeigen Messungen in $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ Richtung. Zwei verschiedene Intensitätsstrukturen können beobachtet werden. Der erste Zustand U_1 bei einer Energie von +0.95 eV zeigt nur eine geringe Dispersion und verliert schließlich bei höheren Winkeln merklich an Intensität. Eine weitere Struktur B_U ist bei +2.0 eV zu erkennen.

Die Lage des Leitungsbandminimums (LBM) läßt sich aufgrund des starken Signals von U_1 aus den Spektren nicht genau bestimmen. Allerdings ist zusammen mit der abgeschätzten VBM-Lage und der bekannten Größe der Volumenbandlücke ($E_G = 3.0$ eV) die Position des LBM bei +1.0 eV errechenbar.

Somit ist die Struktur B_U mit großer Wahrscheinlichkeit ein Volumenzustand. Die Position von U_1 direkt am LBM hingegen deutet auf einen unbesetzten Oberflächenzustand hin. Genauere Aussagen können jedoch erst aus einem Experiment mit Wasserstoff folgen. Die IPES-Messungen zur Bedeckung der Oberfläche mit Wasserstoff wurden in der gleichen Meßreihe wie die oben gezeigten ARUPS-Spektren vorgenommen und sind in Abbildung 40 dargestellt.

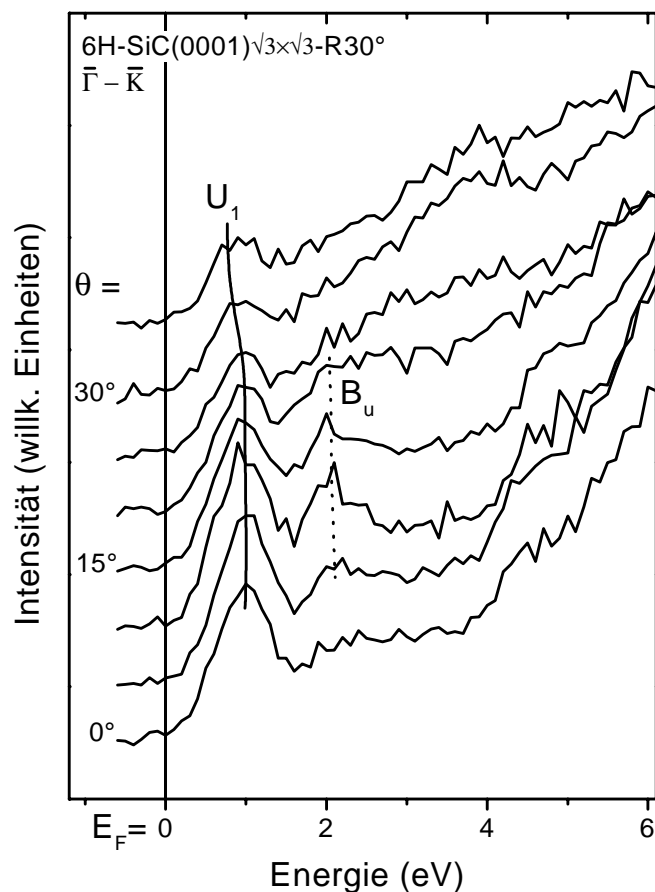


Abb. 39: IPES-Winkelserie der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -R30°-Rekonstruktion entlang der $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ Richtung.

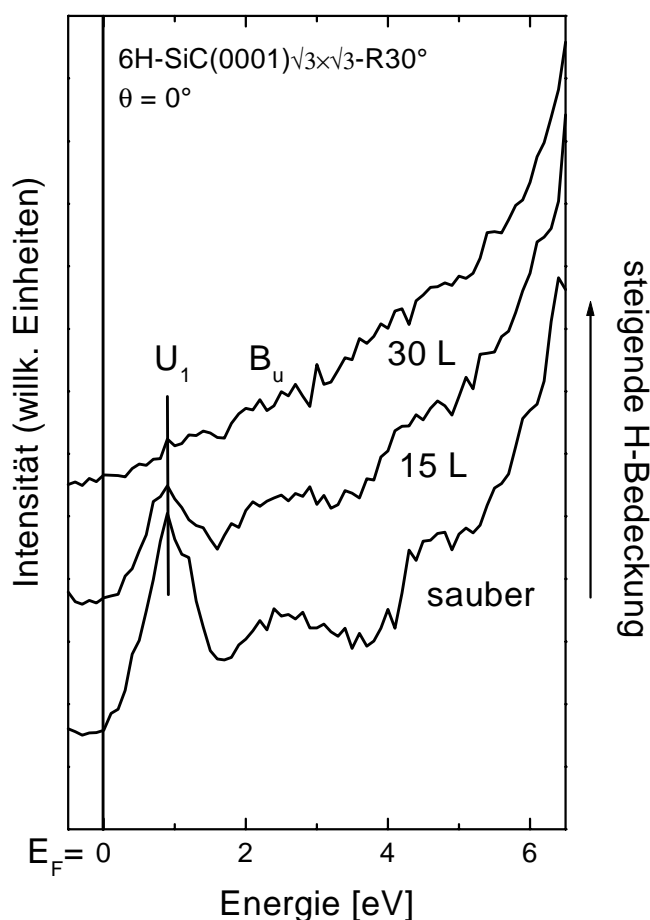


Abb. 40: IPES-Spektren der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -R30°-Oberfläche für verschiedene Wasserstoffbedeckungen.

Die Signalhöhe des Zustandes U_1 ist im Spektrum der sauberen Oberfläche deutlich ausgeprägt. Mit zunehmender Bedeckung der Oberfläche mit Wasserstoff nimmt dessen Intensität ab. Im Gegensatz dazu sind die anderen Strukturen bei höheren Energien im Spektrum der sauberen Oberfläche und bei geringer Kontamination gut zu erkennen. Das Spektrum mit hoher H-Bedeckung zeigt hingegen fast keine Strukturen. Somit kann U_1 zweifelsfrei als Oberflächenzustand bestimmt werden, B_u gehört demnach zur Volumenbandstruktur.

Da die ARUPS- und IPES-Messungen für die $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ Richtung ähnlichen Resultaten wie für die $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ Richtung erbrachten, werden diese hier nicht gezeigt. Zusammenfassend sind die ermittelten Dispersionen der in den Spektren gefundenen Zustände in Abbildung 41 für beide Hochsymmetrierichtungen dargestellt. Hervorgehoben sind die Dispersionen der beiden Oberflächenzustände S_1 (besetzt) und U_1 (unbesetzt). Für den unbesetzten Zustand U_1 wurden zwischen \bar{M} und \bar{K} keine Daten aufgenommen. Die

Zustände dispergieren nahezu parallel zueinander. Maximale Energie haben sie am $\bar{\Gamma}$ -Punkt. In den anderen Bereichen der OBZ bewegen sich sowohl S_1 als auch U_1 um höchstens 0.2 eV zu niedrigeren Energien.

In der späteren Diskussion der Ergebnisse spielt der Abstand der beiden Oberflächenzustände eine wichtige Rolle. Er beträgt bei der untersuchten ($\sqrt{3}$)-Rekonstruktion $2.00 (\pm 0.05)$ eV. Die indirekte Energielücke ist mit 1.8 eV etwas kleiner als der Abstand der parallel dispergierenden S_1 - und U_1 -Bänder zueinander. Die experimentell gefundene Bandlücke zeigt eindeutig, daß die ($\sqrt{3}$)-Rekonstruktion eine halbleitende Oberfläche ist.

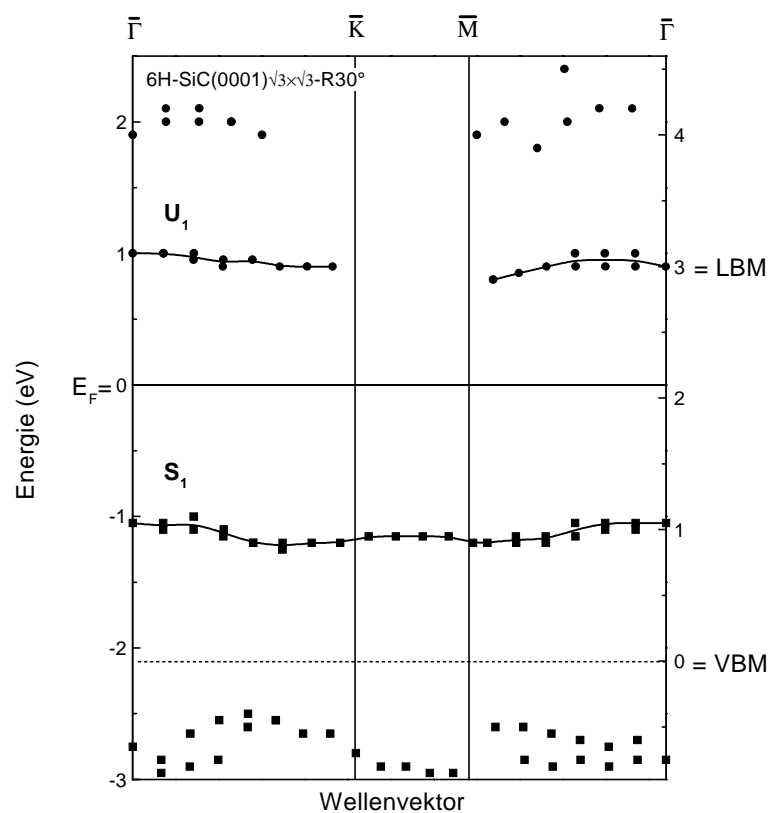


Abb. 41: Experimentell bestimmte elektronische Bandstruktur der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})\text{-R}30^\circ$ -Oberflächenrekonstruktion.

Erste Versuche die Bandlücke mit der Rastertunnelspektroskopie zu bestimmen [113], haben ebenfalls einen Wert von 2.0 eV ergeben. Jedoch ist dieser Wert stark abhängig von den eingestellten Tunnelparametern. Eine Lokalisierung des unbesetzten und besetzten Zustandes auf dem Adatom ist jedoch aufgrund dieser Ergebnisse als gesichert anzusehen.

Eine halbleitende Oberfläche wurde bereits in Einzeluntersuchungen der besetzten oder der unbesetzten Bandstruktur der ($\sqrt{3}$)-Rekonstruktion gefunden. Johansson et al. [88,101] identifizierten bei einer Energie von -1.1 eV einen besetzten Oberflächenzustand. Dieser entspricht auch in der gezeigten Dispersion dem hier vorgestellten S_1 -Band der ARUPS-Messungen. Themlin et al. [102] entdeckten bei IPES-Untersuchungen einen unbesetzten Zustand, der jedoch bei einer Energie von $+1.1$ eV und nicht wie hier bei $+0.95$ eV lag.

Aus diesen beiden Einzelergebnissen kann eine Abschätzung für den Energieabstand von 2.2 eV erfolgen. Dieser Wert ist jedoch insofern unsicher, da hier Messungen an verschiedenen Proben in unterschiedlichen Versuchsanlagen miteinander verglichen werden und die Lage der Fermi-Energie in den unabhängigen Untersuchungen nicht als gleich bestimmt werden konnte. Aus diesem Grund besitzt der hier experimentell gefundene Wert von 2.0 eV für die Bandlücke eine höhere Genauigkeit, da die kombinierten ARUPS / IPES-Messungen an gleichen Proben unter identischen Präparationsbedingungen durchgeführt worden sind.

7.4 Die (3×3) -Rekonstruktion

Zur Untersuchung der besetzten Zustände der (3×3) -Rekonstruktion wurden im Gegensatz zu den ARUPS-Messungen der $(\sqrt{3})$ -Rekonstruktion zwei verschiedene Photonenenergien durch Betreiben der Entladungslampe mit Helium und Neon genutzt. Um einen Vergleich zu den Spektren der $(\sqrt{3})$ -Oberfläche herzustellen, wurde zunächst wiederum bei einer Photonenenergie von 21.2 eV (He I) gemessen. In Abbildung 42 ist eine Winkelserie entlang der $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ Richtung der (3×3) -OBZ gezeigt. Zwei Volumenstrukturen, B_1 und B_b , sind bei kleineren Energien erkennbar. B_b umfaßt mehrere Zustände, die bei Energien von über -4.0 eV liegen.

In der ansteigenden Flanke von B_1 sind drei Strukturen S_1 , S_2 und S_3 zu beobachten. Direkt in der Nähe der Fermi-Kante bei einer Energie von -0.5 eV ist eine dispersionslose schwach auflösbare Struktur S_1 zu erkennen. Eine weitere Struktur S_2 bei -1.5 eV erscheint als eine Schulter in den Spektren. Außerdem ist eine dritte Schulter, die mit S_3 gekennzeichnet ist, bei -1.9 eV zu sehen. Alle drei Zustände liegen vermutlich in der Volumenbandlücke und sind daher mit großer Wahrscheinlichkeit Oberflächenzustände.

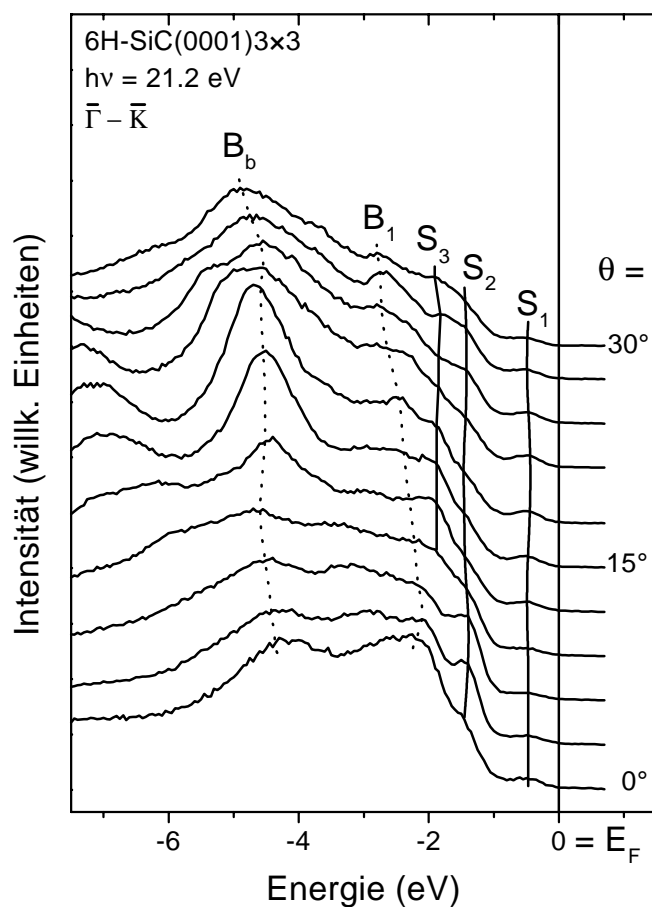


Abb. 42: Winkelaufgelöste ARUPS-Spektren der (3×3) -Rekonstruktion entlang der $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ Richtung mit einer Photonenenergie von 21.2 eV.

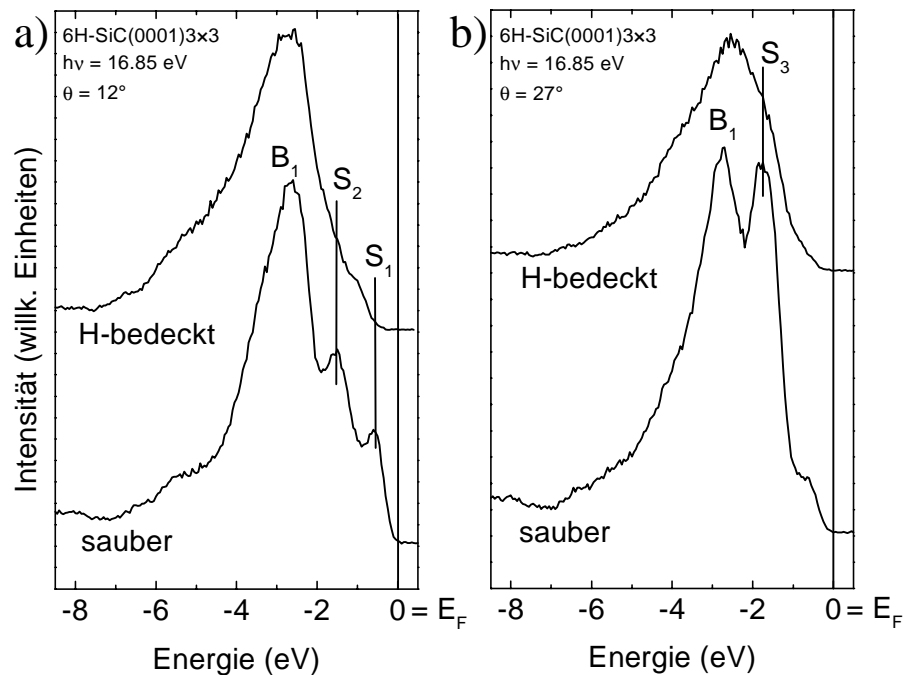


Abb. 43: ARUPS-Spektren an einer (3×3) -rekonstruierten Oberfläche, aufgenommen mit Ne I-Strahlung für zwei verschiedene Wasserstoff-Bedeckungen und einem Emissionswinkel von 12° bzw. 27° .

Um die genaue Herkunft der beschriebenen Zustände zu untersuchen, wurden zusätzlich Spektren mit einer Photonenenergie von 16.85 eV (Ne I) gemessen und ebenfalls eine definierte Kontaminierung der Oberfläche mit Wasserstoff durchgeführt. Sowohl S_1 als auch S_2 sind in Abbildung 43 a bei der sauberen Oberfläche deutlich zu erkennen, während S_3 mit dem Volumenband überlappt. Im Vergleich zu den Spektren mit einer Anregungsenergie von 21.2 eV zeigen S_1 und S_2 höhere Intensitäten, so daß ihre Signaländerungen gut verfolgt werden können. In dem Spektrum der mit Wasserstoff bedeckten Probe sind beide Signale nahezu verschwunden, obwohl das LEED-Muster immer noch schwache (3×3) -Reflexe aufwies. Um den Zustand S_3 ebenfalls nach Wasserstoffbedeckung zu untersuchen, wurden Spektren mit einem Emissionswinkel von 27° ausgewählt (Abbildung 43 b). Bei diesem Winkel ist die Intensität von S_3 deutlich nach der erfolgten Gasbedeckung zurückgegangen und dieser Zustand verschwindet in der Flanke des Volumenbandes B_1 . Aufgrund dieser Ergebnisse können die drei Zustände S_1 , S_2 und S_3 eindeutig als Oberflächenzustände identifiziert werden.

Zusätzlich wurden die Wasserstoff-Spektren ausgenutzt, um die Lage des VBM zu überprüfen. Nach Analyse verschiedener Spektren konnte ein Wert von $-2.1 (\pm 0.2)$ eV abgeschätzt werden. Damit liegt das LBM nach Addition der bekannten Volumenbandlücke von 3.0 eV bei einer Energie von $+0.9$ eV.

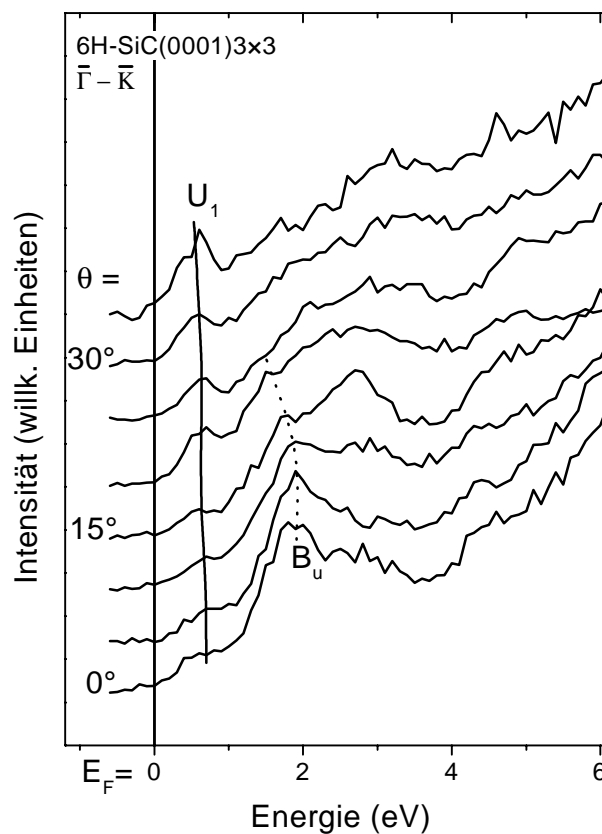


Abb. 44: IPES-Spektren der (3×3) -Rekonstruktion entlang der $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ Richtung.

In der folgenden Abbildung 44 werden IPES-Spektren zur Untersuchung der unbesetzten Zustände im Bereich der Fermi-Kante entlang der $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ Richtung gezeigt. Bei einer Energie von +0.5 eV ist eine dispersionslose Struktur U_1 , schwach bei kleineren Winkeln und deutlicher bei höheren Winkeln, erkennbar. Eine zweite Struktur liegt bei Energien von +2.0 eV und dispergiert zu großen Winkeln auf +1.5 eV. Aus der bekannten Bandlücke und der erfolgten Abschätzung des VBM ist direkt klar, daß sich der Zustand U_1 in der Volumenbandlücke befindet und damit ein Oberflächenzustand sein sollte. Die in Abbildung 45 gezeigten Messungen mit einer Wasserstoffbedeckung bestätigen diese Zuordnung. Im Spektrum der sauberen Oberfläche sind die zuvor beschriebenen Maxima U_1 und B_U zu erkennen. Wie aus den Messungen für die $(\sqrt{3})$ -Rekonstruktion bekannt ist, zeigen die IPES-Messungen der Oberflächen mit hoher Wasserstoffbedeckung kaum Struktur. Deshalb wurde hier auf eine hohe Wasserstoffdosis verzichtet. In den Spektren der kontaminierten Probe ist ein Rückgang der Signalhöhe für U_1 im Vergleich mit der sauberen Probenoberfläche zu beobachten. Die Strukturen oberhalb einer Energie von 1.0 eV bleiben im wesentlichen erhalten. Damit sind U_1 als Oberflächenzustand und B_U als unbesetzter Volumenzustand identifiziert worden.

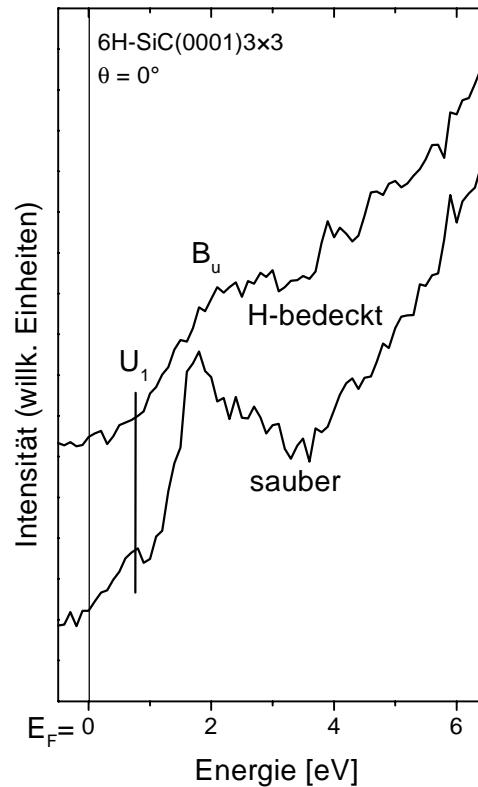


Abb. 45: IPES-Spektren der (3×3) -Rekonstruktion für unterschiedliche Wasserstoff-Bedeckungen.

Die vorgestellten Messungen für ARUPS und IPES umfaßten bisher nur die $\bar{\Gamma} - \bar{K}$ Richtung. Entlang der $\bar{\Gamma} - \bar{M}$ der (3×3) -OBZ wurden jedoch vergleichbare Ergebnisse erzielt. Alle gewonnenen Ergebnisse fließen in die Bandstruktur in Abbildung 46 ein. Im Bereich der besetzten Zustände unterhalb der Fermi-Energie sind neben den hier vorgestellten ARUPS-Daten auch die Ergebnisse der winkelaufgelösten Meßreihe, die bei 16.85 eV (Ne I) aufgenommen wurde, gezeigt. Wie für einen Oberflächenzustand erwartungsgemäß der Fall, stimmen die Dispersionen für beide Photonenenergien bei S_1 gut überein. Bei S_2 ist eine Abweichung zwischen den He I- (geschlossene Quadrate) und den Ne I-Daten (offene Quadrate) zu erkennen. Aufgrund der höheren Intensitäten der Zustände S_1 und S_2 in den Spektren mit 16.85 eV Photonenenergie sind diese Werte zuverlässiger und die Dispersionen sind mit durchgezogenen Linien entlang der Meßdaten angedeutet. Während das Band S_1 keine Dispersion vermuten läßt, kann für S_2 eine leicht abwärts gerichtete Dispersion festgestellt werden. Der Zustand S_3 ist zum Teil bei beiden Anregungsenergien schlecht zu erkennen, so daß verschiedene Dispersionsverläufe möglich sind (gestrichelte Linien). Zusätzliche Datenpunkte unterhalb des VBM und oberhalb des LBM sind auf besetzte und unbesetzte Volumenzustände zurückzuführen.

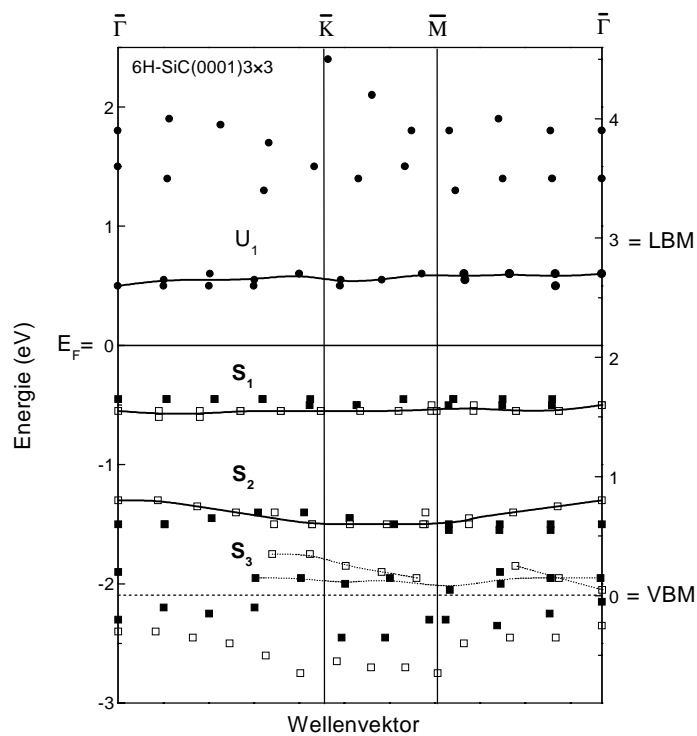


Abb. 46: Experimentell bestimmte elektronische Oberflächenbandstruktur der (3×3) -Rekonstruktion.

In früheren ARUPS-Messungen von Hüsken et al. [110] an der vergleichbaren 3C-SiC(111)- (3×3) -Rekonstruktion wurden ähnliche Ergebnisse gefunden. Sie identifizierten drei Oberflächenzustände, die in ihrer energetischen Lage den hier gefundenen Zuständen S_1 , S_2 und S_3 ungefähr entsprechen.

Im Bereich der unbesetzten Zustände sind dies die ersten veröffentlichten Ergebnisse. Der gefundene dispersionslose Oberflächenzustand U_1 ist in Abbildung 46 gut zu erkennen. Zwischen dem besetzten Oberflächenzustand S_1 und dem unbesetzten Zustand U_1 besteht somit eine Lücke von 1.0 eV, die im Rahmen dieser Messungen erstmalig bestimmt werden konnte. Von ähnlichem Interesse ist dabei, daß die Oberfläche damit halbleitende Eigenschaften besitzt.

7.5 Die Aufspaltung der Oberflächenzustände unter Berücksichtigung der Elektronenkorrelation

In den hier vorgestellten Messungen wurde erstmals die gesamte Bandstruktur der $(\sqrt{3})$ -Rekonstruktion und der (3×3) -rekonstruierten Oberfläche im Bereich der Fermi-Energie untersucht. Die gefundenen Bandlücken zwischen den besetzten und unbesetzten Zuständen weisen Werte von 2.0 eV für die $(\sqrt{3})$ -Rekonstruktion und 1.0 eV für die (3×3) -Oberfläche auf. Beide Rekonstruktionen haben im Experiment einen halbleitenden Charakter.

Im Gegensatz dazu enthalten die favorisierten Rekonstruktionsmodelle in den Abbildungen 32 und 33 eine ungerade Anzahl von Elektronen pro Oberflächenelementarzelle. Das führt in den Berechnungen der Bandstruktur in beiden Fällen zu einem halb besetzten Oberflächenzustand, der in der Bandlücke des Volumenbandes liegt. Die untersuchten Rekonstruktionen zeigen somit in der Theorie eine metallische Oberflächenbandstruktur. Überhaupt führt jedes andere Rekonstruktionsmodell der (3×3) - oder $(\sqrt{3})$ -Rekonstruktionen zu einer ungeraden Zahl von Elektronen pro Elementarzelle und damit zu einem metallischen Oberflächenverhalten. Das ist leicht verständlich, da die (3×3) - und $(\sqrt{3})$ -Elementarzellen für eine ideale Oberfläche eine ungerade Zahl an Valenzelektronen beinhalten (9 bzw. 3 ungesättigte Bindungen). Für jedes weitere Si- oder C-Atom, das zugeführt wird, werden 4 Valenzelektronen dazu addiert, und die Summe bleibt ungerade.

Einen Ausweg aus diesem Widerspruch zwischen Theorie und Experiment wurde von Northrup und Neugebauer [103] aufgezeigt. In der Lokaldichtennäherung der Dichtefunktionaltheorie werden Korrelationseffekte nur unzureichend erfaßt. Die Korrelationsenergie U kann dabei durch die elektrostatische Wechselwirkung zweier Elektronen im selben Orbital abgeschätzt werden. Ist sie viel größer als die Breite W des Bandes, so können die Auswirkungen auf die Elektronenstruktur im Rahmen eines einfachen Hubbard-Modells berechnet werden. Es kommt dann zu einer Aufspaltung des dangling-bond Bandes in je ein voll besetztes und ein leeres Band, die beide die halbe Breite des ursprünglichen Bandes aufweisen. Die Aufspaltung der Bänder entspricht gerade der Korrelationsenergie U .

Die elektronische Struktur der Oberfläche geht dadurch von einer metallischen in eine halbleitende Elektronenstruktur über. Northrup und Neugebauer [103], Furthmüller et al. [108] und Rohlfing et al. [114] haben für die untersuchten Oberflächen diesen Parameter U für einen Mott-Hubbard Grundzustand berechnet. In Tabelle 4 werden diese Werte mit den experimentell bestimmten Bandabständen dieser Arbeit verglichen.

Überraschenderweise ist die Bandaufspaltung für die (3×3) -Rekonstruktion kleiner als für die $(\sqrt{3})$ -Oberfläche. Dies gilt sowohl für die errechneten als auch für die gemessenen Werte. Unter Berücksichtigung der kleineren Dispersion der dangling-

bond Bänder der (3×3) - im Vergleich zur $(\sqrt{3})$ -Rekonstruktion würde man einen stärkeren Korrelationseffekt für die (3×3) -Rekonstruktion und damit einen kleineren Wert in der Bandaufspaltung erwarten. Furthmüller et al. erklären dies mit der Si-reichen Zusammensetzung der (3×3) -Rekonstruktion, die zu einer effizienteren Abschirmung führt.

Bei der $(\sqrt{3})$ -Rekonstruktion ist eine gute Übereinstimmung der hier bestimmten Bandlücke mit dem berechneten Wert von Furthmüller et al. und dem neueren Wert von Rohlfing et al. zu erkennen. Der Wert, den Northrup berechnet hat, ist mit 1.6 eV deutlich kleiner. Bei der (3×3) -Rekonstruktion stehen für einen Vergleich nur Berechnungen von Furthmüller et al. zur Verfügung. Der Wert von 1.1 eV ist ebenfalls in hervorragender Übereinstimmung mit dem experimentellen Bandabstand von 1.0 eV. Allerdings führen die eingesetzten Berechnungsmethoden von Furthmüller et al. und Northrup et al. zu großen Unsicherheiten in den angegebenen Werten für U. Furthmüller et al. beziffern diese auf ± 0.5 eV. Im Gegensatz dazu ergeben die von Rohlfing et al. durchgeführten *ab initio* Berechnungen nach eigenen Angaben eine wesentlich bessere Genauigkeit. Es ist dabei bemerkenswert, daß die Berechnungen von Rohlfing et al. die Existenz eines Mott-Hubbard Grundzustandes auf der $(\sqrt{3})$ -Rekonstruktion direkt bestätigen.

Insgesamt zeigen alle Ergebnisse, daß Bandstrukturberechnungen dieser beiden untersuchten 6H-SiC(0001)-Oberflächen nur unter Berücksichtigung einer Viel-Elektronen-Näherung und der Mott-Hubbard-Aufspaltung zu richtigen Darstellungen der Oberflächenbandstruktur führen können. Es ist deshalb davon auszugehen, daß die elektronische Struktur dieser Oberflächen sehr stark von Elektronenkorrelationseffekten beeinflusst wird.

Tab. 4: Werte für den Hubbard-Parameter U. Theoretische Werte aus der Mott-Hubbard-Theorie sind von Northrup, Furthmüller und Rohlfing aufgeführt. Die angegebenen Werte für die $(\sqrt{3})$ -Rekonstruktion sind unter Berücksichtigung des Si(T₄)-Modells errechnet. Für die (3×3) -Rekonstruktion wurde das Erlangen-Jena-Modell zugrunde gelegt. Eigene experimentelle Meßwerte sind in einer separaten Spalte aufgeführt.

	Northrup et al. [103]	Furthmüller et al [108]	Rohlfing et al. [114]	Diese Arbeit
$(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -R30°	1.6 eV	2.1 eV	1.95 eV	2.0 eV
(3×3)	–	1.1 eV	–	1.0 eV

Für die $(\sqrt{3})$ -Rekonstruktion lassen sich somit die gezeigten Photoemissionsergebnisse sehr gut mit den Vorhersagen des Si(T₄)-Adatom-Modells in Einklang bringen. Zusammen mit den Experimenten anderer Gruppen ist deshalb davon auszugehen, daß das Si(T₄)-Modell die $(\sqrt{3})$ -Rekonstruktion richtig beschreibt.

Das Modell von Kulakov et al. [104] für die (3×3) -Rekonstruktion zeigt bereits ohne Berücksichtigung der Korrelationseffekte abweichende Ergebnisse für die drei gefundenen besetzten Oberflächenzustände. Es scheidet somit auch unter Einbeziehung anderer Publikationen als Oberflächenmodell aus.

In der berechneten Bandstruktur des Erlangen-Jena-Modells (Abbildung 33) werden mehrere Oberflächenbänder ungefähr 1.0 – 1.8 eV unterhalb des dangling-bond Bandes gefunden. Dieses stimmt sehr gut mit den experimentellen Daten hinsichtlich der Position der Oberflächenbänder S₂ und S₃ überein, da beide jeweils ungefähr 0.8 bis 1.0 eV bzw. ungefähr 1.5 eV unterhalb von S₁ anzutreffen sind. Allerdings zeigen die berechneten Bänder einen Aufwärtsverlauf von $\bar{\Gamma}$ zu \bar{K} und \bar{M} , der von der gemessenen Dispersion von S₂ abweicht. Ein nicht zu vernachlässigender Unterschied zu den Berechnungen ist zudem die absolute Energieposition von S₂ innerhalb der Bandlücke, die nicht von der theoretischen Bandstruktur des Erlangen-Jena-Modells wiedergegeben wird.

Diese Abweichungen zeigen, daß das Erlangen-Jena-Modell möglicherweise die atomare Struktur auf der (3×3) -Oberfläche nicht richtig wiedergibt. Obwohl die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie für den Wert der Bandlücke gut ist, kann nicht ausgeschlossen werden, daß ein anderes Si-reiches Oberflächenmodell mit einem einzelnen Adatom zu einer ähnlichen Bandaufspaltung führt. Es sind deshalb weitere theoretische Bandstrukturberechnungen unter Einbeziehung von Viel-Teilchen-Theorien nötig, um die Struktur der (3×3) -Oberfläche abschließend zu klären.

8 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die elektronische Struktur der 3C-SiC(001)-(2 × 1)-, 3C-SiC(001)-c(4 × 2)-, 6H-SiC(0001)-(√3 × √3) R30°- und der 6H-SiC(0001)-(3 × 3)-Rekonstruktionen bestimmt. Weitere Messungen der Si 2p-Rumpfniveaus der untersuchten 3C-SiC(001)-Oberflächen ergänzten diese Experimente. Die wesentlichen Ergebnisse werden hier zusammengefaßt.

Die elektronische Struktur der Si-terminierten 3C-SiC(001)-(2 × 1)-Oberfläche zeigte zwei besetzte Oberflächenzustände bei Energien von -1.4 und -2.4 eV bezogen auf das Fermi-Niveau. Beide liegen ganz oder teilweise in der fundamentalen Bandlücke. Das oberste besetzte Oberflächenband ist dispersionslos in der $\bar{\Gamma} - \bar{J}'$ Richtung, jedoch konnte für die $\bar{\Gamma} - \bar{J}$ Richtung eine um 0.3 eV abwärts gerichtete Dispersion dieses Zustandes beobachtet werden. Es handelt sich hierbei, wie polarisationsabhängige Messungen gezeigt haben, um einen Silizium dangling-bond Zustand der obersten Si-Atomlage.

Die Bandstruktur der 3C-SiC(001)-c(4 × 2)-Rekonstruktion wurde erstmalig untersucht. Auch diese zeigte eine halbleitende Struktur. Interessanterweise ist die Bandstruktur der c(4 × 2)-Rekonstruktion in guter Übereinstimmung mit der untersuchten (2 × 1)-Oberfläche. Im Vergleich ist jedoch die Emission aus den beiden Oberflächenzuständen im Fall der c(4 × 2)-Rekonstruktion generell höher, und die beiden Zustände erscheinen stärker ausgeprägt in den Spektren. Zusätzlich konnte ein dritter dispersionsloser Oberflächenzustand bei -0.95 eV identifiziert werden, der charakteristisch für die c(4 × 2)-Rekonstruktion ist.

Die Dispersionen der Oberflächenzustände wurden mit *ab initio* Berechnungen vorhandener Modelle der beiden Rekonstruktionen verglichen. Sowohl für die (2 × 1)- als auch für die c(4 × 2)-Oberflächen ergab sich dabei keine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den experimentellen Daten.

Die Ergebnisse der Signalzerlegung der gemessenen Si-Rumpfniveaus zeigten wiederum vergleichbare Ergebnisse für beide Rekonstruktionen der 3C-SiC(001)-Oberfläche. Zwei Komponenten wurden unterschiedliche Besetzungsplätze auf der Oberfläche zugeordnet, während eine dritte Komponente mit großer Wahrscheinlichkeit aus Oberflächendefekten resultiert. Diese Resultate favorisieren in einer ersten Näherung das MRAD-Strukturmodell, eine abschließende Strukturklärung ist jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich.

Insgesamt bestätigten die Messungen die sehr große Ähnlichkeit der (2 × 1)- und der c(4 × 2)-Rekonstruktionen der 3C-SiC(001)-Oberfläche. Zumindest bei Raumtemperatur, dem hier untersuchten Temperaturbereich, stellt die c(4 × 2)-Rekonstruktion die geordnetere Oberfläche dar. Die in Beugungsmustern beobachtete (2 × 1)-Periodizität ist nicht auf eine ideale Oberflächenrekonstruktion zurückzuführen, sondern ergibt sich

aufgrund von nicht genauer bekannten Adsorbaten und Defekten aus einer Unordnung der idealen $c(4 \times 2)$ -Rekonstruktion. Zukünftige theoretische als auch experimentelle Untersuchungen der beiden Rekonstruktionen müssen diese Resultate in einem Strukturmodell berücksichtigen. Ein wichtiger Beitrag zur Strukturlösung ist von Photoelektronen-Diffraktionsexperimenten zu erwarten.

Der zweite Teil der Arbeit behandelte die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -R30°- und die (3×3) -Rekonstruktionen der 6H-SiC(0001)-Oberfläche. Die Messungen der elektronischen Bandstruktur erfolgten mit der direkten und inversen Photoemission. Die Kombination dieser beiden komplementären Untersuchungsverfahren in einer Meßapparatur ermöglichte es erstmalig, sowohl die besetzten als auch die unbesetzten Zustände an ein und derselben Siliziumkarbid-Probe zu studieren. Aussagen über die experimentell gemessenen Oberflächenbandlücken waren somit mit hoher Genauigkeit möglich.

Die Spektren der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -R30°-rekonstruierten Oberfläche zeigten in Normal-emission bzw. Normaleinfall einen besetzten Oberflächenzustand bei einer Energie von -1.05 eV und einen unbesetzten Zustand bei $+0.95$ eV, jeweils bezogen auf das Fermi-Niveau. Beide Oberflächenzustände weisen eine geringe Energiedispersion entlang den Symmetrierichtungen $\bar{\Gamma}-\bar{K}$ und $\bar{\Gamma}-\bar{M}$ der Oberflächen-Brillouinzone auf. Die untersuchte Oberfläche hat eine Oberflächenbandlücke am $\bar{\Gamma}$ -Punkt von 2.0 eV und damit halbleitende Eigenschaften.

Dies entspricht nicht den Aussagen der früheren *ab initio* DFT-LDA-Rechnungen für einfache Silizium-Adatom-Rekonstruktionen, die ein halbbesetztes Band innerhalb der Volumenbandlücke und damit ein metallisches Oberflächenverhalten vorhergesagt haben. Eine bessere Übereinstimmung für die Oberflächenbandstruktur wird erzielt, wenn zusätzlich starke Korrelationseffekte im Rahmen eines Mott-Hubbard-Modells in den neueren Berechnungen berücksichtigt werden. Für die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -R30°-Rekonstruktion stimmt der experimentelle Wert der Oberflächenbandlücke gut mit Werten der Viel-Teilchen-Theorie für das Si(T₄)-Adatom-Modell überein.

Die mit direkter Photoemission experimentell ermittelte Bandstruktur der (3×3) -Rekonstruktion zeigte zwei besetzte Oberflächenzustände bei -0.5 eV und -1.5 eV am $\bar{\Gamma}$ -Punkt. Ein dritter Oberflächenzustand war weniger deutlich bei -1.9 eV zu erkennen. Die Zustände weisen ebenfalls nur eine geringe Dispersion auf.

Die unbesetzte Bandstruktur der (3×3) -rekonstruierten Oberfläche wurde zum ersten Mal experimentell untersucht. Bei den IPES-Messungen konnte bei $+0.5$ eV ein dispersionsloser unbesetzter Oberflächenzustand beobachtet werden. Damit ergibt sich auch für diese Rekonstruktion ein halbleitendes Verhalten. Der hier erstmalig experimentell erfaßte Wert für die Oberflächenbandlücke liegt bei 1.0 eV.

Auch für diese Oberfläche scheinen starke Korrelationseffekte vorzuliegen. Der gemessene Wert der Oberflächenbandlücke ist identisch mit Berechnungen der Mott-Hubbard-Theorie des Erlangen-Jena-Modells. Der Ursprung des am stärksten

dispergierenden Oberflächenbandes konnte jedoch im Rahmen der bisher in der Literatur diskutierten Modelle nicht erklärt werden.

Sowohl für die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -R30°-Rekonstruktion als auch für die (3×3) -Rekonstruktion gilt, daß der halbleitende Charakter der elektronischen Bandstruktur nur mit einem Mott-Hubbard Grundzustand erklärt werden konnte. Für die zukünftige Betrachtung und das Verständnis ähnlicher Systeme ist dieses Resultat von Bedeutung.

9 Literaturverzeichnis

- [1] W.F. Knippenberg, Philips Research Reports **18** (1963).
- [2] W.J. Choyke, G. Pensl, Physikalische Blätter **47**, 212 (1991).
- [3] J.A. Lely, Ber. Dt. Keram. Ges. **32**, 229 (1955).
- [4] T. Tairov, V.F. Tsvetkov, J. Cryst. Growth **43**, 209 (1978).
- [5] A.R. Verma, P. Krishna, *Polymorphism and Polytypism in Crystals*, Wiley (New York) (1966).
- [6] G. Pensl, R. Helbig, in: *Festkörperprobleme / Adv. Solid State Phys.* **30**, 133 (1990).
- [7] Phys. Stat. Sol. (b) **202**, 475 (1997).
- [8] U. Eberl, Physikalische Blätter **49**, 868 (1993).
- [9] CREE RESEARCH INC, Cree's latest device results (1995).
- [10] J.W. Palmour et al., Physica B **185**, 461 (1993).
- [11] L. Hoffmann, G. Ziegler, D. Theis, C. Weyrich, J. of Appl. Phys. **53**, 6962 (1982).
- [12] LASER COMPONENTS GmbH, SiC-UV-DETEKTOREN, Produktunterlagen, D-82140 Olching.
- [13] CREE RESEARCH INC, Physical and Electronic Properties of Silicon Carbide (1995).
- [14] R.F. Davis, G. Kelner, Proc. IEEE **79**, 677 (1991).
- [15] G.V. Hansson, R.I.G. Uhrberg, Surf. Sci. Rept. **9**, 197 (1988).
- [16] R.I.G. Uhrberg, G.V. Hansson, CRC Critical Reviews in Solid State and Materials Science **17**, 133 (1991).
- [17] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, (Hault-Saunders, Tokyo 1981).

- [18] W. Mönch, *Semiconductor Surfaces and Interfaces*, Springer (Berlin) (1993).
- [19] H. Lüth, *Surfaces and Interfaces of Solid materials*, Springer (Berlin), 136ff. (1995).
- [20] M. Henzler, W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner (Stuttgart), 283ff. (1994).
- [21] L.E. Davis, N.C. MacDonald, P.W. Palmberg, G.E. Riach, R.E. Weber, *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*, 2nd Edition, Physical Electronics Industries Inc. (1976).
- [22] S. Hüfner, *Photoelectron Spectroscopy*, Springer (Berlin) (1995).
- [23] F.J. Himpsel, Surf. Sci. Rep. **12**, 1 (1990).
- [24] M.P. Seah, W.A. Dench, Surf. and Interface Anal. **1** (1979).
- [25] W. Eberhard, F. J. Himpsel, Phys. Rev. B. **21**, 5572 (1980).
- [26] J. Hermanson, Solid State Commun. **22**, 9 (1977).
- [27] A. Flodström, R. Nyholm, B. Johansson, in *Synchrotron Radiation Research*, Ed. R.Z. Bachrach (Plenum Press, New York, 1992).
- [28] P.H. Mahowald, D.J. Friedman, G.P. Carey, K.A. Bertness, J.J. Yeh, J. Vac. Sci. Technol. A **5**, 2982 (1987).
- [29] D.A. Shirley, Phys. Rev B **5**, 4709 (1972).
- [30] B. Reihl, Surf. Sci. **162**, 1 (1985).
- [31] T. Düttemeyer, Diplomarbeit (1997).
- [32] P.W. Erdmann, E.C. Zipf, Rev. Sci. Instrum. **53** (2), 225 (1982).
- [33] V. Dose, Prog. Surf. Sci. **13**, 225 (1983).
- [34] A. Goldmann, M. Donath, W. Altmann, V. Dose, Phys. Rev. B **32**, 837 (1985).
- [35] B.N. Jensen, S.M. Butorin, T. Kaurila, R. Nyholm, L. I. Johansson, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A **394**, 243 (1997).
- [36] UHV Component Catalogue 1995/1996, Vacuum Generators, 11-18.

- [37] P. Butcher, R. Uhrberg, *Physics World* **48**, September 1995.
- [38] *Silicon Carbide, A Review of Fundamental Questions and Applications to Current Device Technology*, Ed. W.J. Choyke, H. Matsunami, G. Pensl (Akademie Verlag GmbH, Berlin, 1997) (identisch mit Ref. [39]).
- [39] *Phys. Stat. Sol. (b)* **202** (1997) Nr. 1 (identisch mit Ref. [38]).
- [40] S. Hara, S. Misawa, S. Yoshida, Y. Aoyagi, *Phys. Rev. B* **50**, 4548 (1994).
- [41] L. Douillard, V.Y. Aristov, F. Semond, P. Soukiassian, *Surf. Sci.* **401**, L395 (1998).
- [42] J.M. Powers, A. Wander, P.J. Rous, M.A. Van Hove, G.A. Samorjai, *Phys. Rev. B* **44**, 11159 (1991).
- [43] V.M. Bermudez, R. Kaplan, *Phys. Rev. B* **44**, 11149 (1991).
- [44] J.P. Long, V.M. Bermudez, D.E. Ramaker, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 991 (1996).
- [45] H.W. Yeom, M. Shinomura, J. Kitamura, S. Hara, K. Tono, I. Matsuda, B.S. Mun, W.A.R. Huff, S. Kono, T. Ohta, S. Yoshida, H. Okushi, K. Kajimura, C.S. Fadley, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1640 (1999).
- [46] F. Semond, P. Soukiassian, A. Mayne, G. Dujardin, L. Douillard, C. Jaussaud, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2013 (1996).
- [47] L. Pizagalli, A. Catellani, G. Galli, F. Gygi, A. Baratoff, *Phys. Rev. B* **60**, R5129 (1999).
- [48] M. Dayan, *J. Vac. Sci. Technol. A* **4**, 38 (1986).
- [49] H.W. Yeom, Y.-C. Chao, S. Terada, S. Hara, S. Yoshida, R.I.G. Uhrberg, *Phys. Rev. B* **56**, R15525 (1997).
- [50] W. Lu, P. Krüger, J. Pollmann, *Phys. Rev. B* **60**, 2495 (1999).
- [51] R. Kaplan, *Surf. Sci.* **215**, 111 (1989).
- [52] S. Hara, W.F.J. Slijkerman, J.F. van der Veen, I. Ohdomari, S. Misawa, E. Sakuma, S. Yoshida, *Surf. Sci.* **231**, L196 (1990).

- [53] J.M. Powers, A. Wander, M.A. Van Hove, G.A. Somorjai, Surf. Sci. **260**, L7 (1992).
- [54] B. Craig, P. Smith, Surf. Sci. **233**, 255 (1990).
- [55] V.M. Bermudez, J.P. Long, Appl. Phys. Lett. **66**, 475 (1995).
- [56] M.L. Shek, Surf. Sci. **349**, 317 (1996).
- [57] P. Käckell, J. Furthmüller, F. Bechstedt, Appl. Surf. Sci. **104-105**, 45 (1996).
- [58] M. Sabisch, P. Krüger, A. Mazur, M. Rohlfing, J. Pollmann, Phys. Rev. B **53**, 13121 (1996).
- [59] A. Catellani, G. Galli, F. Gygi, Phys. Rev. Lett. **77**, 5090 (1996).
- [60] P. Käckell, F. Bechstedt, H. Hüskén, B. Schröter, W. Richter, Surf. Sci. **391**, L1183 (1997).
- [61] H. Hüskén, B. Schröter, W. Richter, Surf. Sci. **407**, 114 (1998).
- [62] P. Soukiassian, F. Semond, L. Douillard, A. Mayne, G. Dujardin, L. Pizzagalli, C. Joachim, Phys. Rev. Lett. **78**, 907 (1997).
- [63] A. Catellani, G. Galli, F. Gygi, F. Pellacini, Phys. Rev. B **57**, 12255 (1998).
- [64] W. Lu, P. Krüger, J. Pollmann, Phys. Rev. Lett. **81**, 2292 (1998).
- [65] L. Duda, L.S.O. Johansson, B. Reihl, H.W. Yeom, S. Hara, S. Yoshida, Surf. Sci. **439**, 199 (1999).
- [66] L. Duda, L.S.O. Johansson, B. Reihl, H.W. Yeom, S. Hara, S. Yoshida, Surface Review and Letters, Vol. **6**, No. 6 (1999).
- [67] L. Duda, L.S.O. Johansson, B. Reihl, H.W. Yeom, S. Hara, S. Yoshida, Phys. Rev. B **61**, R2460 (2000).
- [68] H.W. Yeom, Y.-C. Chao, I. Matsuda, S. Hara, S. Yoshida, R.I.G. Uhrberg, Phys. Rev. B **58**, 10540 (1998).
- [69] G.V. Hansson, R.I.G. Uhrberg, Surf. Sci. Rept. **9**, 197 (1988).

- [70] J. Pollmann, R. Kalla, P. Krüger, A. Mazur, G. Wolfgarten, *Appl. Phys. A* **41**, 21 (1986).
- [71] L.S.O. Johansson, R.I.G. Uhrberg, P. Mårtensson, G.V. Hansson, *Phys. Rev. B* **42**, 1305 (1990).
- [72] M.L. Shek, K.E. Miyano, Q.-Y. Dong, T.A. Callcott, D.L. Ederer, *J. Vac. Sci. Technol. A* **12**, 1079 (1994).
- [73] V.M. Polyakov, T. Balster, S. Sloboshanin, F.S. Tautz, H. Ibach, J.A. Schaefer, *Surf. Sci.* **420**, 87 (1999).
- [74] W. Lu, P. Krüger, J. Pollmann, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3722 (1999).
- [75] V.Y. Aristov, L. Douillard, O. Fauchoux, P. Soukiassian, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3700 (1997).
- [76] H.W. Yeom, Y.-C. Chao, S. Terada, S. Hara, S. Yoshida, R.I.G. Uhrberg, *Surf. Sci.* **433-435**, 392 (1999).
- [77] A. Catellani, G. Galli, F. Gygi, *Appl. Phys. Lett.* **72**, 1902 (1998).
- [78] V. Yu Aristov, H. Enriquez, V. Derycke, P. Soukiassian, G. Le Lay, C. Grupp, A. Taleb-Ilbrahimi, *Phys. Rev. B* **60**, 16553 (1999).
- [79] P. Soukiassian, V. Aristov, L. Douillard, F. Semond, A. Mayne, G. Dujardin, L. Pizzagalli, C. Joachim, B. Delley, E. Wimmer, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3721 (1999).
- [80] U. Starke, *Phys. Stat. Sol. (b)* **202**, 475 (1997).
- [81] A.J. van Bommel, J.E. Crombeen, A. Van Tooren, *Surf. Sci.* **48**, 463 (1975).
- [82] R. Kaplan, T.M. Parrill, *Surf. Sci.* **165**, L45 (1986).
- [83] L. Li, I.S.T. Tsong, *Surf. Sci.* **351**, 141 (1996).
- [84] C.S. Chang, I.S.T. Tsong, Y.-C. Wang, R.F. Davis, *Surf. Sci.* **256**, 354 (1991).
- [85] M.-H. Tsai, C.S. Chang, J.D. Dow, I.S.T. Tsong, *Phys. Rev. B* **45**, 1327 (1992).
- [86] F. Owman, P. Mårtensson, *Surf. Sci.* **369**, 126 (1996).

- [87] L.I. Johansson, F. Owman, P. Mårtensson, Phys. Rev. B **53**, 13793 (1996).
- [88] L.I. Johansson, F. Owman, P. Mårtensson, C. Persson, U. Lindefelt, Phys. Rev. B **53**, 13803 (1996).
- [89] P. Mårtensson, F. Owman, L.I. Johansson, Phys. Stat. Sol. (b) **202**, 501 (1997).
- [90] L. Li, C. Tindall, O. Takaoka, Y. Hasegawa, T. Sakurai, Surf. Sci. **385**, 60 (1997).
- [91] L. Li, Y. Hasegawa, T. Sakurai, I.S.T. Tsong, J. Appl. Phys. **80**, 2524 (1996).
- [92] M.A. Kulakov, H. Hoster, G. Henn, B. Bullemer, Mat. Sci. Eng. B **46**, 227 (1997).
- [93] U. Starke, J. Schardt, M. Franke, Appl. Phys. A **65**, 587 (1997).
- [94] P. Badziag, Surf. Sci. **337**, 1 (1995).
- [95] P. Badziag, Surf. Sci. **352-354**, 396 (1996).
- [96] J.E. Northrup, J. Neugebauer, Phys. Rev. B **52**, R17001 (1995).
- [97] M. Sabisch, P. Krüger, J. Pollmann, Phys. Rev. B **55**, 10561 (1997).
- [98] P. Käckell, J. Furthmüller, F. Bechstedt, Diam. Rel. Mat. **6**, 1346 (1997).
- [99] U. Starke, J. Schardt, J. Bernhardt, M. Franke, K. Heinz, Phys. Rev. Lett. **82**, 2107 (1999).
- [100] L.I. Johansson, F. Owman, P. Mårtensson, Surf. Sci. Lett. **360**, L483 (1996).
- [101] L.I. Johansson, F. Owman, P. Mårtensson, Surf. Sci. **360**, L478 (1996).
- [102] J.-M. Themlin, I. Forbeaux, V. Langlais, H. Belkhir, J.-M. Debever, Europhys. Lett. **39**, 61 (1997).
- [103] J. Northrup, J. Neugebauer, Phys. Rev. B **57**, R4230 (1998).
- [104] M.A. Kulakov, G. Henn, B. Bullemer, Surf. Sci. **346**, 49 (1995).
- [105] S. Tanaka, R.S. Kern, R.F. Davis, Appl. Phys. Lett. **65**, 2851 (1994).
- [106] A. Fissel, B. Schröter, W. Richter, Appl. Phys. Lett. **66**, 3182 (1995).

- [107] R. Kaplan, Surf. Sci. **215**, 111 (1989).
- [108] J. Furthmüller, F. Bechstedt, H. Hüsken, B. Schröter, W. Richter, Phys. Rev. B **58**, 13712 (1998).
- [109] U. Starke, J. Schardt, J. Bernhardt, M. Franke, K. Reuter, H. Wedler, K. Heinz, J. Furthmüller, P. Käckell, F. Bechstedt, Phys. Rev. Lett. **80**, 758 (1998).
- [110] H. Hüsken, B. Schröter, W. Richter, Surf. Sci. **407**, L676 (1998).
- [111] L.S.O. Johansson, L. Duda, M. Laurenzis, M. Krieffewirth, B. Reihl, Surf. Sci. **445**, 109 (2000).
- [112] V.M. Bermudez, Appl. Surf. Sci. **84**, 45 (1995).
- [113] V. Ramachandran, R.M. Feenstra, Phys. Rev. Lett. **82**, 1000 (1999).
- [114] M. Rohlfing, J. Pollmann, Phys. Rev. Lett. **84**, 135 (2000).

Eigene Publikationen

L.S.O. Johansson, T. Düttemeyer, L. Duda und B. Reihl,
Electronic structure of the Rb-adsorbed Si(100)2 × 1 surface studied by direct and inverse angle-resolved photoemission,
Physical Review B **58**, 5001 (1998).

L. Duda, L.S.O. Johansson, B. Reihl, H.W. Yeom, S. Hara und S. Yoshida,
Electronic structure of the 3C-SiC(001)2 × 1 surface studied with angle-resolved photoelectron spectroscopy,
Surface Science **439**, 199 (1999).

L. Duda, L.S.O. Johansson, B. Reihl, H.W. Yeom, S. Hara und S. Yoshida,
Angle-resolved photoemission studies of the 3C-SiC(001)2 × 1 surface,
Surface Review and Letters, Vol. **6**, No. 6 (1999).

L. Duda, L.S.O. Johansson, B. Reihl, H.W. Yeom, S. Hara und S. Yoshida,
Surface states of the 3C-SiC(001)-c(4 × 2) surface studied using angle-resolved photoemission,
Physical Review B **61**, R2460 (2000).

L.S.O. Johansson, L. Duda, M. Laurenzis, M. Krieffewirth und B. Reihl,
Electronic structure of the 6H-SiC(0001)-3 × 3 surface studied with angle-resolved inverse and direct photoemission,
Surface Science **445**, 109 (2000).

L.S.O. Johansson, L. Duda, M. Laurenzis, M. Krieffewirth und B. Reihl,
Direct measurement of the Hubbard parameter U for the $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ and the 3 × 3 reconstructions of the 6H-SiC(0001) surface,
in Vorbereitung.

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die mich bei der Durchführung dieser Arbeit unterstützt haben.

Zuvorderst gilt mein Dank Prof. Dr. B. Reihl, der mir die Anfertigung dieser Arbeit ermöglichte und sie fördernd auch aus der Schweiz mit vielen Ratschlägen und Taten begleitete.

Herrn Prof. Dr. W. Weber danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Herrn Prof. Dr. L. Johansson möchte ich Dank sagen für seine stete Diskussionsbereitschaft, sein reges Interesse und die Gewährung der nötigen Freiräume. Die anstrengenden, aber auch sehr erfolgreichen Meßaufenthalte am Synchrotronstrahlungslabor MAX-Lab werde ich sicherlich in guter Erinnerung behalten.

Einen besonderen Dank schulde ich Dr. T. Balasubramanian, Dr. S. Hara, Dr. H. W. Yeom und dem gesamten MAX-Lab Team für die gute Zusammenarbeit.

M. Laurenzis und M. Krieffewirth möchte ich meinen Dank aussprechen für viele Labortage an der ARUPS / IPES-Vakuumanlage. Zusammen haben wir dieser Apparatur immer wieder zu neuem Leben verholfen.

Allen derzeitigen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe, besonders jedoch T. Dütemeyer, B. Grimm, Dr. H. Hövel, M. Krieffewirth und M. Laurenzis, gebührt Dank für zahllose Diskussionen, (nicht-)physikalische Gespräche und die Schaffung einer gelösten Arbeitsatmosphäre.

Den technischen Mitarbeitern G. Pike und F. Ströwer danke ich für die Hilfe bei den unvermeidlichen Problemen mit der ARUPS / IPES-Apparatur.

Der feinmechanischen Werkstatt sei für die schnelle Ausführung kleinerer Arbeiten gedankt.

Für die Unterstützung während der gesamten Zeit meines Studiums gebührt mein Dank vor allem meinen Eltern und auch meinem Bruder Mark.

Zuletzt, aber nicht am geringsten, schulde ich meiner Frau Sabine Dank für viel Liebe und Geduld, mit der sie mich während meines gesamten Studiums unterstützte.