

# Kapitel 4

## Wechselwirkung von $C_{60}$ mit Si(111)–Oberflächen

Die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit gliedern sich in zwei Teile. Der erste Teil beschäftigt sich mit der Wechselwirkung von  $C_{60}$ -Molekülen mit Si(111)-Oberflächen und soll im folgenden Kapitel vorgestellt werden. Hierbei wird zuerst auf die Ergebnisse der Oberflächenpräparationen eingegangen. Daran schließen sich die Ergebnisse der AES- und LEED-Untersuchungen zum Wachstum von  $C_{60}$  auf den verschiedenen rekonstruierten Oberflächen an. Ein weiterer Abschnitt behandelt Untersuchungen zum Desorptionsverhalten des  $C_{60}$ . Abschließend werden die Ergebnisse der PES-Untersuchungen vorgestellt, aus welchen die verschiedenen Wechselwirkungsmechanismen zwischen  $C_{60}$  und den jeweiligen Oberflächen abgeleitet werden.

### 4.1 Charakterisierung der Si(111)–Oberflächen

Die Oberflächenrekonstruktionen wurden nach den einzelnen Präparationsschritten mit LEED überprüft. Hierbei dient die Schärfe der Reflexe und die Hintergrundintensität als Indikator für wohlgeordnete Oberflächen. Abbildung 4.1 zeigt Fotografien der LEED-Bilder einer Si(111):H- $1 \times 1$ -, einer Si(111)- $7 \times 7$ - und einer Si(111):Ag- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Oberfläche aufgenommen bei den Primärenergien  $W_p$ . Neben diesen Oberflächen wurden auch Si(111)- $1 \times 1$ -Oberflächen untersucht, deren H-Terminierung durch die Desorption von H bei  $550^\circ\text{C}$  beseitigt war. Das LEED-Bild dieser Oberflächen zeigt das gleiche Beugungsmuster wie H-terminierte Oberflächen, ist jedoch tendentiell etwas kontrastärmer.

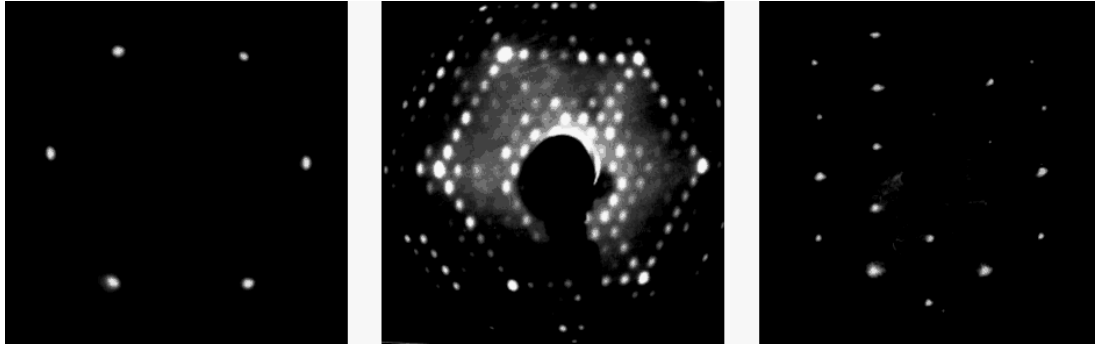


ABBILDUNG 4.1: LEED-Bilder einer  $Si(111):H-1 \times 1$ -Oberfläche ( $W_p = 32$  eV), einer  $Si(111)-7 \times 7$ -Oberfläche ( $W_p = 36$  eV) und einer  $Si(111):Ag-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Oberfläche ( $W_p = 55$  eV).

Zur Überprüfung der Reinheit der Oberflächen wurden die Methoden AES und/oder XPS genutzt. Abbildung 4.2 dokumentiert den Weg der Präparation von der unbehandelten  $Si(111)$ -Oberfläche über die HF-behandelte zur  $7 \times 7$ -Oberfläche. Zusätzlich ist ein Spektrum einer  $Si(111):Ag-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Oberfläche dargestellt. Aufgetragen ist das abgeleitete AUGER-Signal über der kinetischen Energie der Elektronen. Bei unbehandelten Proben dominiert das  $O(KLL)$ -Signal bei 505 eV, da hier eine  $SiO_2$ -Schicht das Si bedeckt. Des Weiteren ist eine deutliche C-Kontamination zu erkennen. Sowohl die  $SiO_2$ -Schicht als auch C-Verunreinigungen werden durch die HF-Präparation abgebaut. Nach dieser ist kein eindeutiges O-Signal mehr in den Spektren beobachtbar und das Verhältnis aus  $C(KLL)$ - und  $Si(LVV)$ -Intensität beträgt weniger als 1%. Mit AES konnten neben den dargestellten Übergängen keine weiteren Elemente nachgewiesen werden. Die H-Terminierung der HF-präparierten Proben kann wegen der geringen Ordnungszahl des H nicht mit AES und wegen des geringen Wirkungsquerschnitts für die Photoionisation [Yeh85] nicht mit XPS nachgewiesen werden. Der Nachweis von H auf diesen Oberflächen mit UPS wird am Ende dieses Abschnitts erbracht.

Die Restverunreinigung an C ist bei  $Si(111)-7 \times 7$ -Oberflächen durchschnittlich um etwa einen Faktor 2 abgesenkt, d.h. daß ein Teil der C-Verunreinigung beim Anlassen desorbiert wird. Bei der  $Ag-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Oberfläche ist neben Si und Ag kein weiteres Element eindeutig identifizierbar.

Die Bedeckung  $\Theta$  gibt das Verhältnis der Anzahl der Adsorbatatome zur Anzahl der Atome einer Ebene des Kristallinneren an, womit eine Monolage (ML) bei der  $Si(111)$ -Oberfläche einer Flächendichte von  $7,84 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  entspricht

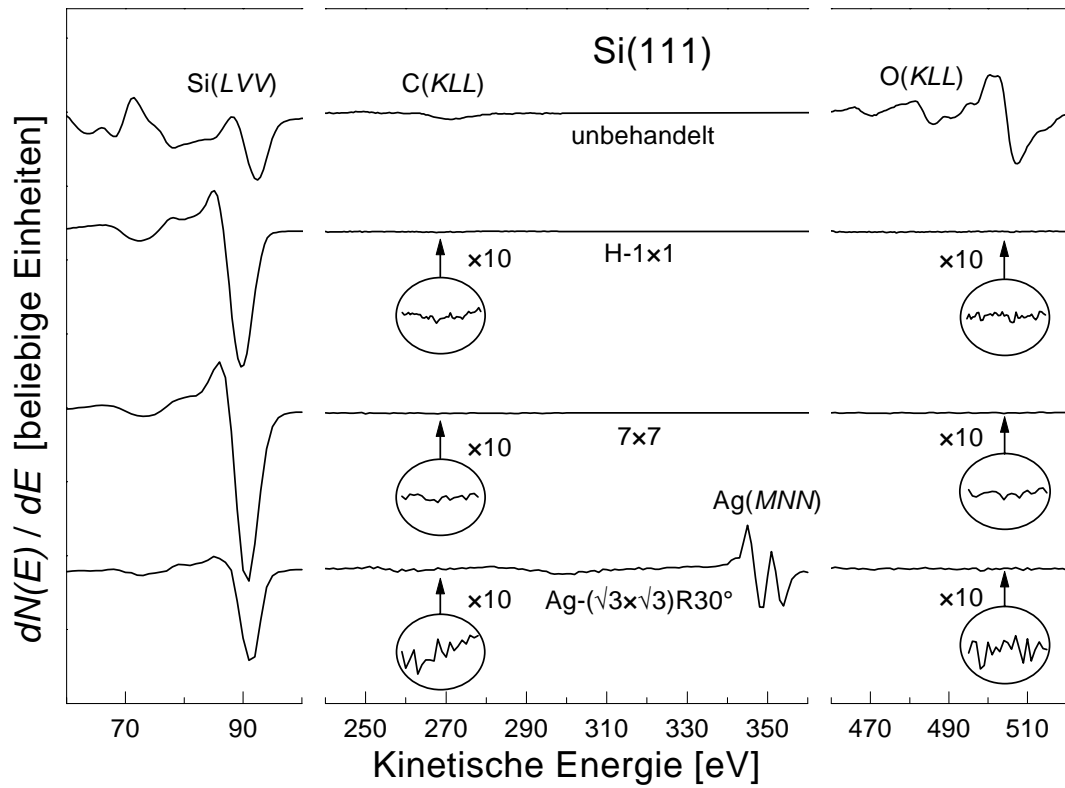


ABBILDUNG 4.2: AUGER-Elektronenspektren der Si(111)-Oberflächen nach den verschiedenen Präparationsschritten.

[Mön95]. Mit einem einfachen Schichtenmodell [Mem83] für atomare Adsorbate können aus AES- oder XPS-Intensitätsverhältnissen die Restkontaminationen der Oberflächen wie folgt berechnet werden:

$$\Theta = \left[ \frac{I_{Si}}{I_a} \cdot \frac{A_a}{A_{Si}} \cdot \frac{1 - \exp(-d_1 \zeta_{p,Si})}{1 + \exp(-d_2 \zeta_{p,Si})} + 1 - \exp(-d_a \zeta_{p,Si}) \right]^{-1}. \quad (4.1)$$

Hierbei entsprechen  $I_{Si}$  und  $I_a$  den Intensitäten der gemessenen Übergänge (AES) bzw. Rumpfniveaus (XPS). Die Größen  $A_{Si}$  und  $A_a$  geben die relativen Empfindlichkeiten dieser Linien an.  $d_1 = 0,314$  nm und  $d_2 = 0,078$  nm sind die Abstände zwischen zwei Doppelschichten bzw. zwischen den zwei Ebenen einer Doppelschicht und werden durch Abbildung 4.3 verdeutlicht. Der Abstand  $d_a$  zwischen Substrat und Adsorbat kann als Summe der kovalenten Radien beteiligter Elemente abgeschätzt werden. Die Größe  $\zeta_{p,Si}$  bezeichnet eine Dämpfungskonstante

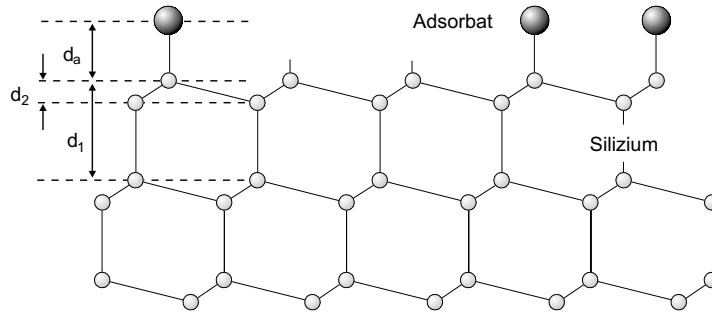


ABBILDUNG 4.3: Schematische Seitenansicht einer verunreinigten Si(111)-Oberfläche.

und hängt über

$$\zeta_{p,i} = \left( \frac{1}{\lambda_p} + \frac{1}{\lambda_i \cos \beta} \right) \quad (4.2)$$

von der Eindringtiefe  $\lambda_p$  der Primärstrahlung, der Ausdringtiefe  $\lambda_i$  der spektroskopierten AUGER- bzw. Photoelektronen, sowie dem Winkel  $\beta$  zur Oberflächennormalen ab, unter dem die Elektronen analysiert werden. Gleichung (4.1) läßt sich in abgekürzter Form als

$$\Theta = \left[ m \frac{I_{Si}}{I_a} + b \right]^{-1} \quad (4.3)$$

schreiben. Die Tabellen B.3 und B.4 im Anhang fassen die relativen Empfindlichkeiten und Dämpfungskonstanten der in dieser Arbeit wichtigen AUGER- und Photoemissionslinien zusammen. Weiterhin sind in Tabelle B.2 die kovalenten Radien spektroskopierter Elemente angegeben. Mit Hilfe dieser Werte wurden die in Tabelle 4.1 aufgeführten Parameter  $d_a$ ,  $m$  und  $b$  der Bedeckungsgleichung (4.3) für O, C und Ag auf Si(111)-Oberflächen bei XPS- und AES-Untersuchungen berechnet.

Nun lassen sich im Hinblick auf die in Abbildung 4.2 dargestellten AE-Spektren folgende quantitative Aussagen machen. Das Signal/Rausch-Verhältnis  $I_{Si(LVV)}/I_{Rausch} = 300$  erlaubt eine Abschätzung der Detektionsgrenze für O zu etwa 1% einer Monolage. Typische C-Restkontaminationen auf Si(111)- $7 \times 7$ -Oberflächen mit  $I_{Si(LVV)}/I_{C(KLL)} = 250 \pm 50$  entsprechen Bedeckungen von etwa 3% einer Monolage. Bei den Si(111):H- $1 \times 1$ -Oberflächen lag die C-Verunreinigung im Bereich von 3 bis 6% einer Monolage, und wurde durch die Desorption des H nicht erhöht. Aus dem Spektrum der Si(111):Ag- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Oberfläche ergibt sich mit  $I_{Si(LVV)}/I_{Ag(MNN)} = 1,15$  eine Ag-Bedeckung von

Element	Methode	$I_{Si}/I_{ad}$	$d_a$ [nm]	$m$	$b$
C	AES	$I_{Si(LVV)}/I_{C(KLL)}$	0,188	0,144	0,458
	XPS	$I_{Si(2p)}/I_{C(1s)}$		0,068	0,078
O	AES	$I_{Si(LVV)}/I_{O(KLL)}$	0,184	0,294	0,451
	XPS	$I_{Si(2p)}/I_{O(1s)}$		0,164	0,077
Ag	AES	$I_{Si(LVV)}/I_{Ag(MNN)}$	0,263	0,872	0,576

TABELLE 4.1:

Parameter der Bedeckungsgleichung (4.3) für ausgewählte AES- und XPS-Linien.

etwa 0,75 ML. Die Abweichungen zum Strukturmodell, welches 1 ML Ag vorschlägt, können hierbei auf Ungenauigkeiten im Empfindlichkeitsfaktor zurückgeführt werden.

Bei XPS-Messungen liegt die Detektionsgrenze für C und O, festgelegt durch ein Signal/Rausch-Verhältnis von 200:1, bei etwa 5% einer Monolage. Zusätzlich können mit der Photoemissionspektroskopie im allgemeinen verschobene Komponenten an den Rumpfniveaulinien des Substrates detektiert werden, deren Ursache eine im Vergleich zum Volumen veränderte chemische Umgebung ist, die sowohl an reinen als auch an Adsorbat-bedeckten Oberflächen auftreten kann. So konnten KARLSSON *et al.* [Kar94] neben dem Volumenanteil insgesamt fünf verschiedene Oberflächenkomponenten der Si(2p)-Linie der Si(111)-7 × 7-Oberfläche beobachten. Die hierzu notwendige, experimentelle Energieauflösung von 70 meV wurde durch monochromatische Synchrotronstrahlung und Abkühlen der Proben auf 120 K erreicht. Die drei intensivitätsstärksten Oberflächenkomponenten wurden als Emission aus den Atomen der zweiten Lage, an denen die Adatome gebunden sind, den Adatomen selbst und den Restatomen identifiziert.

Abbildung 4.4 zeigt hingegen, daß all diese Komponenten der Si(111)-7 × 7-Oberfläche bei Mg( $K\alpha$ )-angeregten XP-Spektren nicht aufgelöst werden können, da einerseits die Linienbreite der Quelle zu hoch (0,68 eV [CaL78]) und andererseits die Oberflächensensitivität wegen der hohen kinetischen Energie der Photoelektronen von etwa 1150 eV zu gering ist. Neben dem Si(2p)-Spektrum der Si(111)-7 × 7-Oberfläche ist auch das der Si(111):H-1 × 1-Oberfläche aufgetragen. In beiden Fällen wurde den experimentellen Daten die Summe zweier VOIGT-Profile (durchgezogene Linien) mittels Fehlerquadratminimierung angepaßt. Die einzelnen VOIGT-Profile repräsentieren die Spin-Bahn-aufgespaltenen Si(2p<sub>1/2</sub>)-

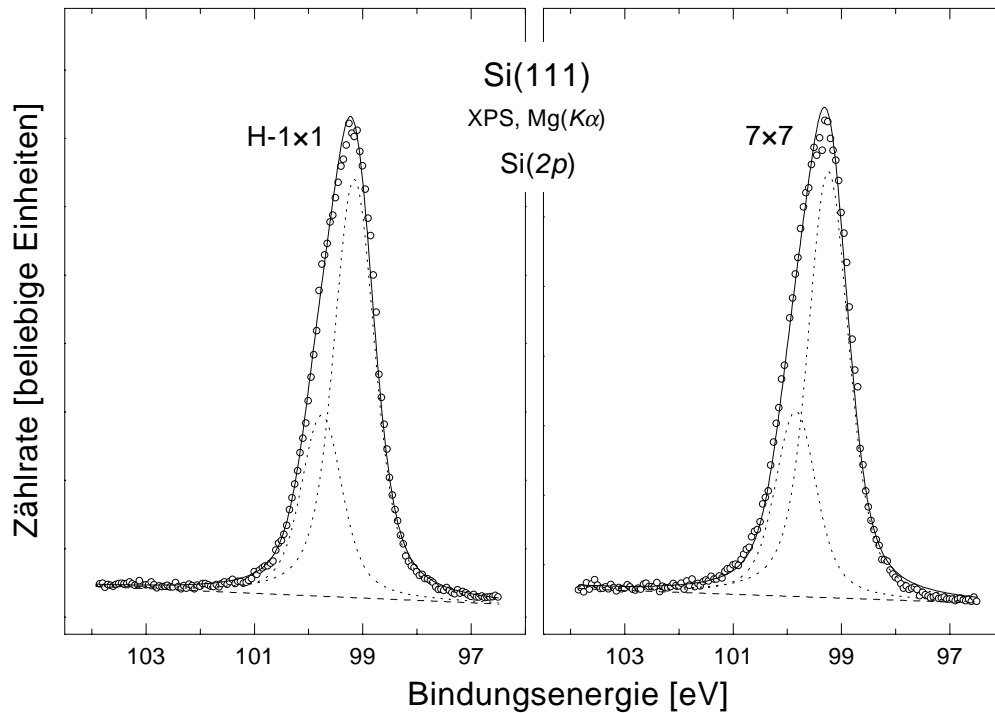


ABBILDUNG 4.4:  $Mg(K\alpha)$ -angeregte Photoemissionsspektren des  $Si(2p)$ -Rumpfniveaus aufgenommen an einer  $Si(111):H-1 \times 1$ - und einer  $Si(111)-7 \times 7$ -Oberfläche. Die Energieachse bezieht sich auf das FERMI-Niveau. Die durchgezogenen Linien sind mittels Fehlerquadratminimierung an die experimentellen Daten angepaßt worden und sind die Summe der gestrichelt dargestellten VOIGT-Profile. Weiterhin verdeutlichen die ebenfalls gestrichelten Geraden den Sekundärelektronen-Untergrund.

und  $Si(2p_{3/2})$ -Niveaus und sind, wie auch der Sekundärelektronenuntergrund, als gestrichelte Linien eingezeichnet. Bei dem Anpaß-Verfahren wurde die Spin-Bahn-Aufspaltung als 0,602 eV [Him80] vorgegeben. Für das Intensitätsverhältnis von  $Si(2p_{3/2})$  zu  $Si(2p_{1/2})$  wurde der Variationsbereich auf das Intervall von 2,0 [Phy95b] bis 2,4 [Him80] limitiert. Die beste Anpassung der Linien wurde in beiden Fällen mit  $I_{Si(2p_{3/2})}/I_{Si(2p_{1/2})} = 2,3$  und einer Linienbreite von 0,9 eV erhalten. Diese Linienbreite gibt die Gesamtauflösung von Quelle und Spektrometer wieder. Beide Oberflächen zeigen keine chemisch verschobenen Komponenten, die im Fall einer O-Kontamination etwa 0,95 eV pro Si-O-Bindung zu höheren Bindungsenergien verschoben sein müßte. Wegen des größeren Energieabstands zu den Volumenkomponenten, ließen sich diese O-Kontaminationen der Oberflächen leichter nachweisen als die Oberflächenkomponenten der  $Si(111)-7 \times 7$ -Oberfläche.

Die Bindungsenergie der  $\text{Si}(2p_{3/2})$ -Linie beträgt  $99,15 \pm 0,05$  eV bei der  $\text{Si}(111):\text{H}-1 \times 1$ - und  $99,25 \pm 0,05$  eV bei der  $\text{Si}(111)-7 \times 7$ -Oberfläche. Hieraus kann mit dem bekannten energetischen Abstand von  $98,56 \pm 0,05$  eV [Miy96] von diesem Niveau zur Valenzbandoberkante die Position des FERMI-Niveaus in der Bandlücke des Siliziums berechnet werden. MIYAZAKI *et al.* [Miy96] zeigten durch Kontaktpotential-Messungen mit einer semitransparenten KELVIN-Sonde, daß  $\text{Mg}(K\alpha)$ -induzierte Oberflächenphotospannung ausgeschlossen werden kann. Das FERMI-Niveau  $W_F$  liegt somit bei  $\text{Si}(111):\text{H}-1 \times 1$ -Oberflächen  $0,59 \pm 0,1$  eV und bei  $\text{Si}(111)-7 \times 7$ -Oberflächen  $0,69 \pm 0,1$  eV oberhalb der Valenzbandoberkante. Bei letzteren wird es durch das metallische Oberflächenband  $S_1$  bestimmt (vgl. hierzu Abbildung 2.5 auf Seite 15). Wie schon in Abschnitt 2.2.1 erwähnt, ist die *Pinning*-Position des FERMI-Niveaus bei etwa 0,7 eV oberhalb der Valenzbandoberkante in der Literatur unumstritten [Mön95].

Bei den H-terminierten Flächen hingegen wäre keine Bandverbiegung zu erwarten, da hier keine intrinsischen Oberflächenzustände in der Bandlücke existieren. Das FERMI-Niveau sollte nach Tabelle 3.1 auf Seite 36 wie im Volumen etwa 0,25 eV unterhalb der Leitungsbandunterkante, und somit 0,87 eV oberhalb der Valenzbandoberkante liegen. Wie bereits in Abschnitt 2.2.2 andiskutiert, kann die im Gegensatz dazu gemessene Bandverbiegung durch Diffusion von H ins Volumen des Si und die dadurch hervorgerufene Passivierung der Dotierstellen mit H erklärt werden [Miy96, Mön97b]. Als Konsequenz hieraus sollte das FERMI-Niveau unabhängig von der Dotierung wie bei intrinsischem Si in der Mitte der Bandlücke liegen. Der für die  $\text{Si}(111):\text{H}-1 \times 1$ -Oberflächen gemessene Abstand  $W_F - W_{vs} = 0,59 \pm 0,1$  eV stimmt hiermit und den Ergebnissen von MIYAZAKI *et al.* überein. Obwohl KAMPEN [Kam95a] keine Bandverbiegung an  $\text{Si}(111):\text{H}-1 \times 1$ -Oberflächen beobachtete, konnte er mit Kapazitäts-Spannungs-Kennlinien zeigen, daß nach HF-Behandlungen die Dotierstellen bis zu  $1,2 \mu\text{m}$  unterhalb der Oberfläche passiviert sind.

Abbildung 4.5 zeigt UP-Spektren einer  $\text{Si}(111):\text{H}-1 \times 1$ -Oberfläche nach Anlassen bei verschiedenen Temperaturen. Das untere Spektrum wurde direkt nach der HF-Behandlung aufgenommen. Die 5,6 eV unter dem FERMI-Niveau liegende Struktur entspricht dem Oberflächenband  $a$  aus Abbildung 2.6, und somit den Si-H-Bindungen. Das Oberflächenband  $a'$  konnte leider nicht nachgewiesen werden. Die Strukturen  $B_1$  bis  $B_3$  entsprechen direkten Übergängen der Volumen-Bandstruktur [Eas72, Eas79]. Das mittlere Spektrum ist nach Anlassen bei  $550^\circ\text{C}$  aufgenommen worden, wonach LEED-Untersuchungen weiterhin ein  $1 \times 1$ -Muster zeigten. Dieses Spektrum zeigt deutlich, daß der H von der Oberfläche desorbiert

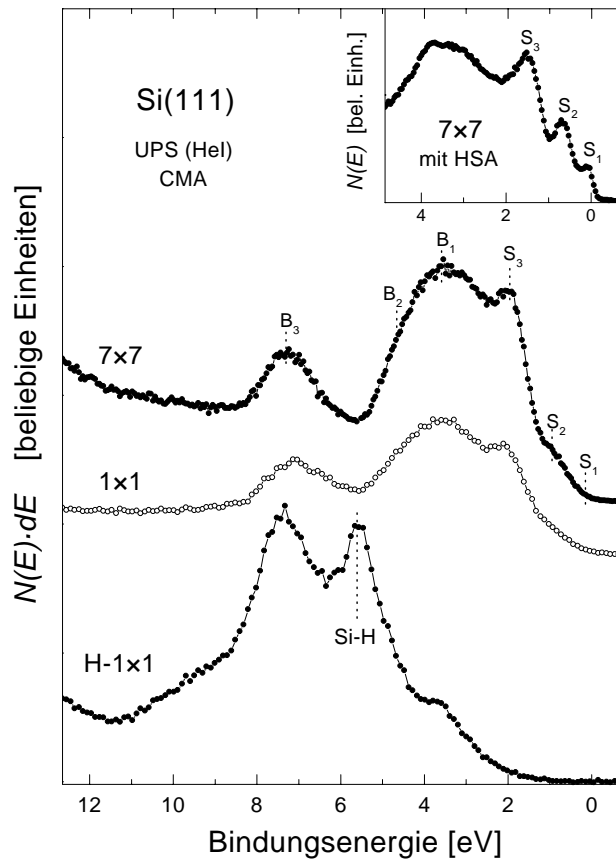


ABBILDUNG 4.5:  
UP-Spektren der Si(111)-Oberflächen  
nach verschiedenen Präparations-  
schritten.

ist. Es ähnelt sehr dem oberen Spektrum, welches nach Anlassen bei  $850^\circ\text{C}$  an der hierdurch  $7 \times 7$ -rekonstruierten Oberfläche aufgenommen wurde. Im Bereich der mit  $S_1$  und  $S_2$  bezeichneten Strukturen ist die Intensität im mittleren Spektrum schwach verglichen mit dem oberen. Diese Oberfläche ist somit ein Zwischenstadium zwischen der Si(111):H- $1 \times 1$ - und der  $7 \times 7$ -Oberfläche, wobei die atomare geometrische Struktur an dieser Oberfläche mit den vorhandenen Methoden nicht geklärt werden kann. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß das Anlassen die H-Terminierung aufhebt. Diese Oberflächen werden wegen des mit LEED beobachteten Musters als Si(111)- $1 \times 1$ -Oberflächen bezeichnet.

Des weiteren zeigt das Teilbild in der rechten oberen Ecke den Bereich nahe des FERMI-Niveaus, wie er mit dem hemisphärischen Analysator an einer Si(111)- $7 \times 7$ -Oberfläche gemessen wurde. Hier lassen sich durch die gute Energieauflösung klar die drei Oberflächenzustände aus Abbildung 2.5 erkennen, die Emission aus Adatom- $db$  ( $S_1$ ), Restatom- $db$  ( $S_2$ ) und den rückwärtigen Bindungen der Adatome ( $S_3$ ) entstammen.



## 4.2 Bedeckungsskala und Wachstumsmodi

Im folgenden sollen die Ergebnisse bezüglich der Adsorption und des Wachstums von  $C_{60}$  auf Si(111)-Oberflächen vorgestellt werden. Das Ziel all dieser Untersuchungen ist es, Informationen über die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Oberfläche zu erhalten, welche möglicherweise von der geometrischen Struktur und den elektronischen Eigenschaften der jeweiligen Oberfläche abhängt. Zuerst werden die AES- und LEED-Untersuchungen behandelt, da diese die Bestimmung der Aufdampftrate und Aussagen über das Wachstumsverhalten ermöglichen. Der Wachstumsmodus beinhaltet eine indirekte Information über die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung. Die Stärke dieser Wechselwirkung bezogen auf die intermolekulare Wechselwirkung kann beeinflussen, ob die Moleküle zu Inseln zusammenwachsen, Lage für Lage aufwachsen, ungeordnete oder geordnete Schichten bilden.

Untersuchungen zur Wechselwirkung der Fullerenmoleküle mit den zur Anregung von AUGER-Übergängen nötigen Primärelektronen sind im Anhang A dargestellt.

### 4.2.1 Messungen an $C_{60}$ auf Si(111)- $7 \times 7$ -Oberflächen

Abbildung 4.6 zeigt ausgewählte Bereiche von AUGER-Spektren, die während einer Angebotsreihe von  $C_{60}$ -Molekülen auf Si(111)- $7 \times 7$ -Oberflächen aufgenommen wurden. Die experimentellen Details zur Verfahrensweise bei diesen Angeboten sind in Abschnitt 3.2 auf Seite 38 beschrieben. Alle dargestellten Spektren wurden während einer Serie von Angeboten an ein und derselben Probe aufgenommen, sodaß die jeweils angegebene Zeit die Gesamtdauer aller vorangegangenen Angebote ist. Das oberste Spektrum wurde an einer Si(111)- $7 \times 7$ -Oberfläche direkt nach der Präparation aufgenommen und zeigt im wesentlichen den Si(LVV)- und den Si(KLL)-Übergang. Sauerstoff ist nicht nachzuweisen und die C-Restkontamination beträgt, wie bereits beschrieben, etwa 3% einer Monolage. Schon nach einem 15 s langen  $C_{60}$ -Angebot ist der C(KLL)-Übergang deutlich zu erkennen. Mit zunehmenden Angebotszeiten wächst dessen Amplitude, während die Si-Übergänge mehr und mehr gedämpft werden. Der Si(LVV)-Übergang wird wegen geringerer Ausdringtiefe der 90 eV-Elektronen im Vergleich zu den Si(KLL)-Elektronen mit 1620 eV stärker gedämpft und ist nach einer Angebotszeit von 600 s nicht mehr detektierbar. Im Bereich von 470 bis 520 eV ist keine AUGER-Linie zu erkennen, d.h.  $C_{60}$  kann auf Si(111)- $7 \times 7$ -Oberflächen

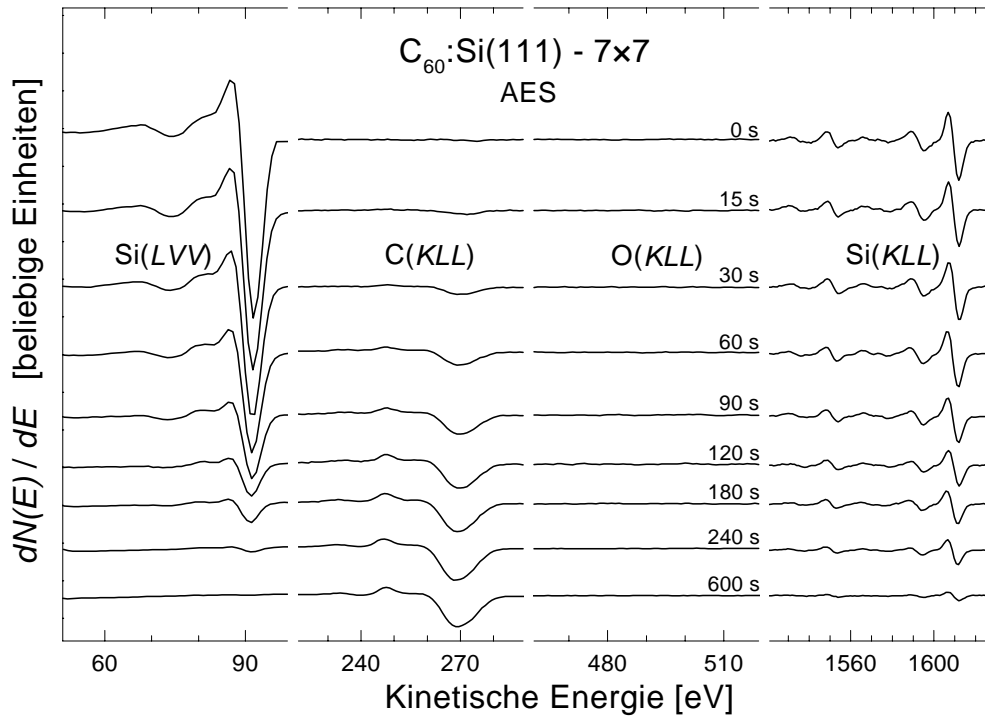


ABBILDUNG 4.6: AUGER-Elektronenspektren einer  $Si(111)-7 \times 7$ -Oberfläche nach  $C_{60}$ -Angeboten. Angegeben sind die  $C_{60}$ -Angebotszeiten.

aufgebracht werden, ohne diese mit Sauerstoff zu verunreinigen.

Während einer solchen Meßreihe wurden nach jedem  $C_{60}$ -Angebot Messungen an drei verschiedenen Stellen der Probe vorgenommen, um die Homogenität der Bedeckung sicherzustellen. Die bestmögliche quantitative Aussage wird durch die Mittelung der Amplituden dieser Einzelmessungen erzielt. In Abbildung 4.7 sind die gemittelten Amplituden  $Si(LVV)/Si(LVV)_0$ ,  $C(KLL)/C(KLL)_\infty$  und  $Si(KLL)/Si(KLL)_0$  nach Normierung auf ihre Maximalwerte aufgetragen, wobei die Fehlerbalken die Streuung der Einzelmessungen veranschaulichen. Die gestrichelten Linien sollen lediglich die Augen des Lesers führen. Die Intensitätsverläufe von  $Si(LVV)$  und  $C(KLL)$  lassen sich in einzelne Bereiche unterteilen, in denen sie linear in der Aufdampfzeit abfallen bzw. ansteigen. Der erste dieser Bereiche liegt unterhalb von etwa 120 s, der zweite zwischen den Angebotszeiten 120 und 240 s. An den Grenzen dieser Intervalle ändern sich die Steigungen beider Intensitätsverläufe, sodaß hier "Knicke" beobachtet werden. Oberhalb von 240 s liegt die  $Si(LVV)$ -Intensität schon unter 5% ihres Anfangswertes und die  $C(KLL)$ -Intensität oberhalb von 95% des Sättigungswertes. Daher ist es schwer

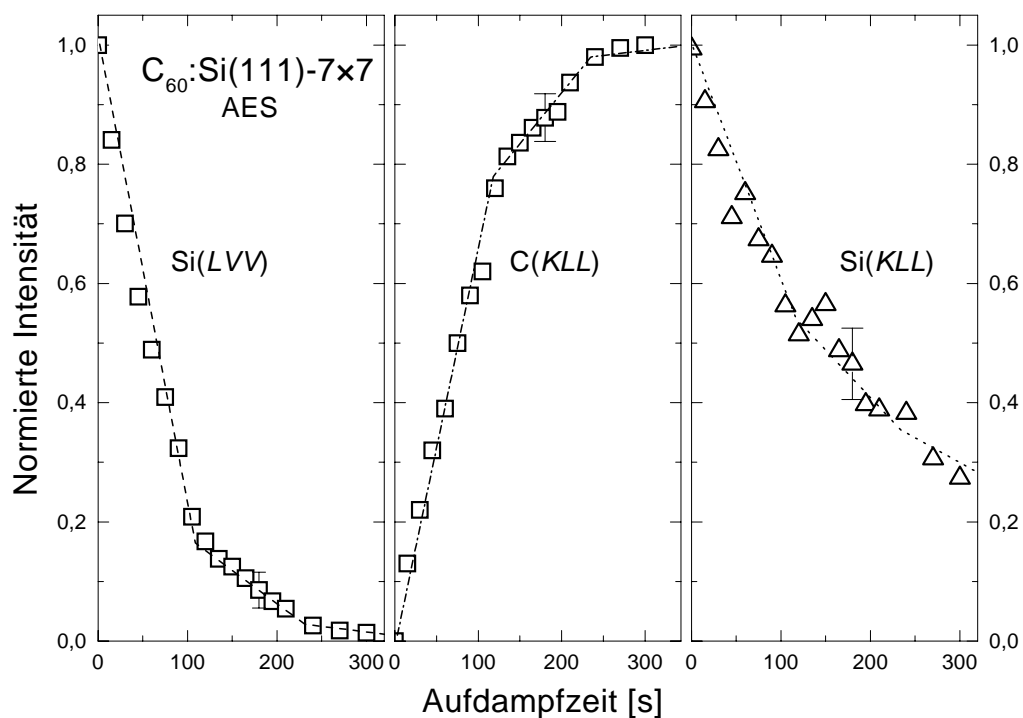


ABBILDUNG 4.7: Normierte AUGER-Intensitäten der Si(LVV)-, C(KLL)- und Si(KLL)-Übergänge in Abhängigkeit der Aufdampfzeit.

zu sagen, ob weiterhin ein linearer Zusammenhang zwischen Signal und Aufdampfzeit herrscht. Am Si(KLL)-Übergang kann die abschnittsweise Linearität des Intensitätsverlaufes nicht verifiziert werden. Aufgrund der schon angesprochenen, größeren Ausdringtiefe ändert sich die Steigung weniger stark. Zudem zeigen die Datenpunkte eine größere Streuung.

Anhand der Intensitätsverläufe soll nun gezeigt werden, daß es sich bei  $C_{60}$  auf Si(111)- $7 \times 7$ -Oberflächen um Lagenwachstum handelt.  $\Theta = 1$  bezeichne eine Monolage  $C_{60}$  auf der Si(111)- $7 \times 7$ -Oberfläche. Hierunter sei eine geschlossene Lage an  $C_{60}$ -Molekülen verstanden, womit die Flächendichte der Moleküle in etwa der in (111)-Ebenen von fcc- $C_{60}$  ( $1,15 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ , vgl. Tabelle 2.2) entsprechen sollte. Ein wesentlicher Unterschied zu Schichtenmodellen für atomare Adsorbate ist diese Neudefinition der Monolage für das Adsorbat  $C_{60}$ . Des weiteren wird die Summe der kovalenten Radien von Adsorbat- und Substratatom durch den Schichtebenenabstand  $d_{C_{60}} = 0,818 \text{ nm}$  zwischen (111)-Ebenen in fcc- $C_{60}$  ersetzt<sup>1</sup>. Betrachtet man eine Bedeckung im Submonolagenbereich ( $\Theta < 1$ ), so

<sup>1</sup>Der Abstand benachbarter (111)-Ebenen in fcc-Kristallen beträgt ein Drittel der Raumdia-

setzt sich die Si-Intensität aus gedämpftem und ungedämpftem Anteil zusammen. Nun bezeichne  $\Theta_k$  den Anteil der Bedeckung, der in der  $k$ -ten, ungeschlossenen Lage sitzt, wobei alle anderen  $(k - 1)$  darunterliegenden Lagen abgeschlossen seien. Dann setzt sich die Gesamtintensität des Substrates aus einem  $k$ - und einem  $(k - 1)$ -mal gedämpftem Anteil wie folgt zusammen:

$$I_{Si}(\Theta_k) = I_{Si}^0 [\Theta_k \exp(-kd_{C_{60}}\zeta_{p,Si}) + (1 - \Theta_k) \exp(-(k - 1)d_{C_{60}}\zeta_{p,Si})]. \quad (4.4)$$

Hierbei bezeichnet  $I_{Si}^0$  die an der reinen Si(111)- $7 \times 7$ -Oberfläche gemessene Anfangsintensität. Durch Umstellen von Gleichung (4.4) und die Substitution  $\alpha = d_{C_{60}}\zeta_{p,Si}$  ergeben sich mit

$$\begin{aligned} \frac{I_{Si}(\Theta_k)}{I_{Si}^0} &= \exp(-(k - 1)\alpha) - [\exp(-(k - 1)\alpha) - \exp(-k\alpha)] \cdot \Theta_k \\ &= a - b \cdot \Theta_k \end{aligned} \quad (4.5)$$

Geradengleichungen für das Wachstum der einzelnen Lagen. Diese linearen Abschnitte in den Intensitätsverläufen sind nur für Lagenwachstum zu erwarten, da die verschiedenen Steigungen nicht auftreten, wenn vor dem Abschluß der jeweiligen Lage ein gewisser Anteil auf vorhandenem Adsorbat und nicht direkt auf dem Substrat aufwächst. Die Gesamtbedeckung  $\Theta$  setzt sich aus der Anzahl geschlossener Lagen  $k - 1$  und  $\Theta_k$  zusammen und ist durch

$$\Theta = (k - 1) + \Theta_k = \frac{t}{t_{ML}} \quad (4.6)$$

mit der Aufdampfzeit  $t$  verknüpft, wobei  $t_{ML}$  die Angebotszeit für genau eine Monolage an  $C_{60}$ -Molekülen sei. Für unterschiedliche Werte von  $k$  ergeben sich verschiedene Steigungen in Gleichung (4.5), womit die Knicke in den in Abbildung 4.7 dargestellten Intensitätsverläufen die Komplettierung einer Lage bedeuten. Die Steigungen der Abschnittsgeraden ermöglichen eine Berechnung der Dämpfungskonstante  $\zeta_{p,Si}$  und hierüber der Ausdringtiefe der Si-AUGER-Elektronen in der  $C_{60}$ -Schicht.

Zuerst soll jedoch auf die Abhängigkeit des Adsorbatsignals von der Aufdampfzeit eingegangen werden. Hierzu sei eine  $C_{60}$ -Lage als homogene Schicht der Dicke  $d_{C_{60}}$  modelliert, sodaß die Intensität einer Lage mit

$$I_{C_{60}}^1 = I_{C_{60}}^\infty [1 - \exp(-d_{C_{60}}\zeta_{p,C})] \quad (4.7)$$

gonalen der Elementarzelle. Mit dem Gitterparameter  $a_0 = 1,417$  nm ergibt sich ein Abstand von  $d_{C_{60}} = \sqrt{3}a_0/3 = 0,818$  nm.

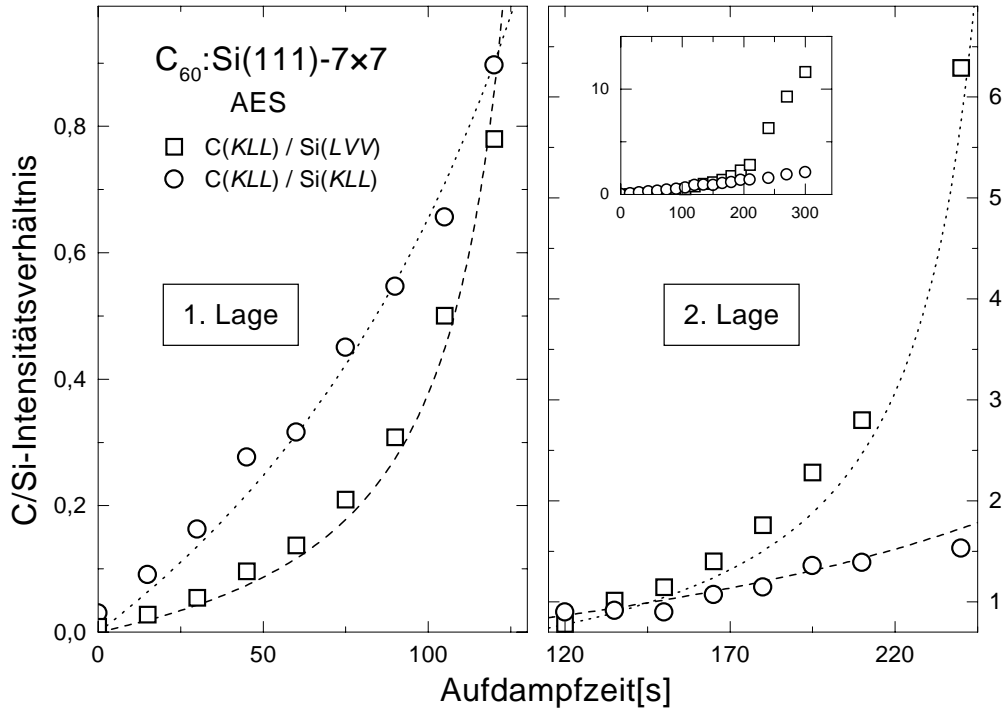


ABBILDUNG 4.8: AUGER-Intensitätsverhältnisse  $C(KLL)/Si(LVV)$  und  $C(KLL)/Si(KLL)$  als Funktion der Aufdampfzeit für das Wachstum der ersten und zweiten  $C_{60}$ -Lage. Die gestrichelten Linien sind die Quotienten der Geraden aus Abbildung 4.7.

beschrieben werden kann [Mem83].  $I_{C_{60}}^{\infty}$  bezeichnet das Signal einer  $C_{60}$ -Schicht, deren Dicke groß gegen die Informationstiefe der Meßmethode ist. Analog zum Substratsignal ergibt sich für die Gesamtintensität des Adsorbats

$$I_{C_{60}}(\Theta_k) = I_{C_{60}}^1 \left( \sum_{j=0}^{k-2} \exp(-j d_{C_{60}} \zeta_{p,C}) \right) + I_{C_{60}}^1 \exp(-(k-1) d_{C_{60}} \zeta_{p,C}) \cdot \Theta_k, \quad (4.8)$$

womit sich auch hierfür Geraden mit unterschiedlichen Steigungen für die einzelnen Abschnitte ergeben. Wie bereits erwähnt, bedeuten die Knicke jeweils den Abschluß einer Lage. Die Angebotszeit  $t_{ML}$ , die benötigt wird um eine Monolage aufzubringen, läßt sich aus den 4 Knicken in den  $Si(LVV)$ - und  $C(KLL)$ -Intensitätsverläufen zu  $118 \pm 3$  s bestimmen.

Da absolute Intensitäten der einzelnen Übergänge von der Justage der Probe vor dem Analysator abhängen, sind in Abbildung 4.8 zusätzlich die Intensitätsverhältnisse  $C(KLL)/Si(LVV)$  sowie  $C(KLL)/Si(KLL)$  aufgetragen. Das linke Teilbild zeigt das Wachstum der ersten, das rechte Teilbild das der zweiten

Übergang	Energie [eV]	$\lambda$ [nm]		
		diese Arbeit	[Mön95]	[SeD79]
Si(LVV)	90	$0,67 \pm 0,05$	0,4 – 0,65	0,3 – 1,2
C(KLL)	270	$0,85 \pm 0,05$	0,8 – 1,2	0,6 – 1,3
Si(KLL)	1620	$2,6 \pm 0,1$	2,6 – 3,1	1,7 – 4,7

TABELLE 4.2: Experimentell bestimmte Ausdringtiefen der AUGER-Elektronen in  $C_{60}$  im Vergleich mit Ausdringtiefen in Halbleitern bzw. anderen reinen Elementen.

Die gestrichelten Linien ergeben sich aus den Quotienten der in Abbildung 4.7 dargestellten Geraden, welche jedoch mit den Si-Intensitäten der reinen Oberfläche bzw. der C-Sättigungsintensität multipliziert wurden. Abbildung 4.8 verdeutlicht im Gegensatz zu Abbildung 4.7, daß auch die Si(KLL)-Daten die Interpretation des Lagenwachstums unterstützen.

Zur Berechnung der Ausdringtiefen der Si(LVV)-, C(KLL)- und Si(KLL)-Elektronen in der  $C_{60}$ -Schicht wurden die Gleichungen (4.4) bis (4.8) benutzt. Die Ausdringtiefen sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt und mit Literaturwerten verglichen. Es zeigt sich beim Vergleich mit den für Halbleiter veröffentlichten Werten [Mön95] eine recht gute Übereinstimmung, die noch durch den Vergleich mit der großen, experimentellen Datenmenge für reine Elemente [SeD79] übertroffen wird.

Abbildung 4.9 zeigt Fotografien des LEED-Schirmes nach verschiedenen  $C_{60}$ -Angeboten. Oben links ist das Bild der reinen Si(111)- $7 \times 7$ -Oberfläche abgebildet. Mit zunehmender Bedeckung erhöht sich die Hintergrundintensität, wogegen die Reflex-Intensität abnimmt. Die Reflexe werden jedoch nicht unscharf bzw. breiter. Nach 105 s ist nur noch ein einziger Reflex im intensitätsstarken Hintergrund und nach 120 s sind keine Reflexe mehr zu erkennen. Diese Beobachtung unterstützt die Interpretation der AES-Daten, daß bei etwa 120 s die Si(111)- $7 \times 7$ -Oberfläche komplett bedeckt ist. Eine Monolage  $C_{60}$  scheint hiernach keine geordneten Strukturen auf der Si(111)- $7 \times 7$ -Oberfläche zu bilden. Die Tatsache, daß die Intensität der Reflexe zwar nach und nach abnimmt, aber die Reflexe nicht unscharf werden, spricht für eine Erhaltung der  $7 \times 7$ -Rekonstruktion unter der  $C_{60}$ -Schicht.

Erhöht man die Dicke der  $C_{60}$ -Schicht über 3 ML, so kann ein Beugungsmuster dieser Schicht beobachtet werden. Das in Abbildung 4.10 dargestellte Beugungs-

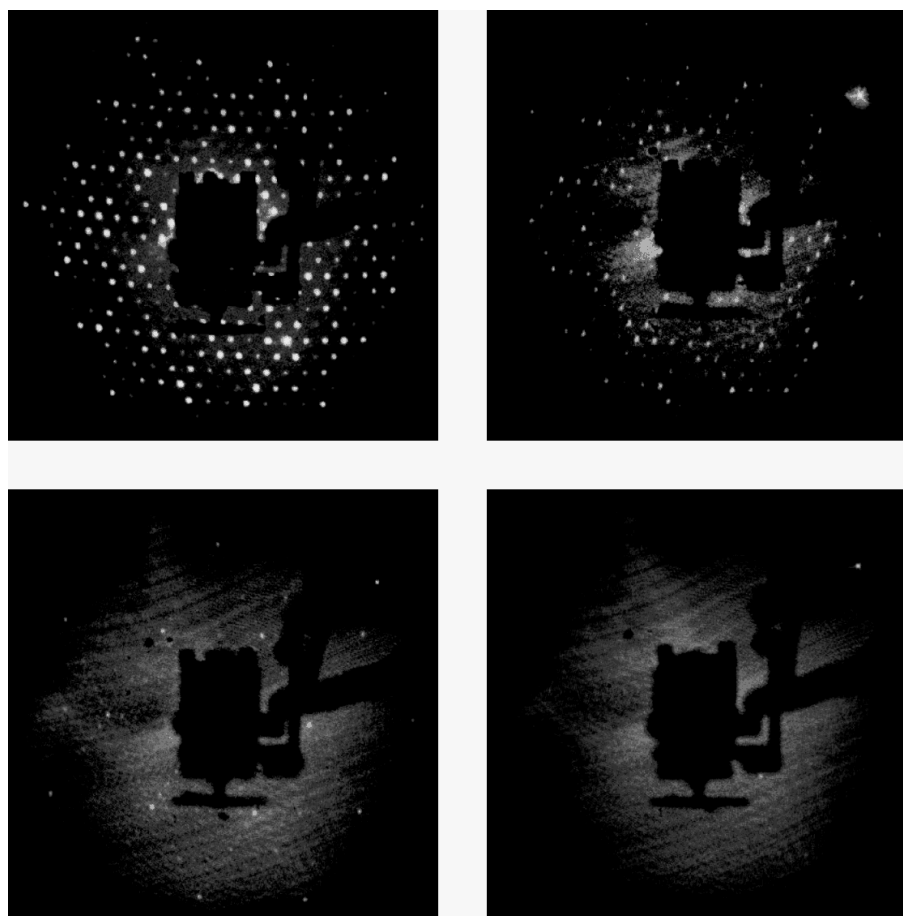


ABBILDUNG 4.9: LEED-Bilder der Si(111)- $7 \times 7$ -Oberfläche. Nach folgenden  $C_{60}$ -Angeboten wurden die Bilder bei den in Klammern angegebenen Primärenergien aufgenommen (von oben links nach unten rechts): a) 0 s (72 eV), b) 60 s (80 eV), c) 90 s (115 eV) und d) 105 s (153 eV).

Das Bild wurde an einer 10 ML dicken  $C_{60}$ -Schicht mit einer Primärenergie von 25 eV aufgenommen. Rechts neben der Fotografie des LEED-Schirms sind schematische Zeichnungen eingefügt, die zum besseren Verständnis der Struktur beitragen sollen. Diese erscheint dem Betrachter zuerst als eine Anordnung von Ringen aus je zwölf Reflexen, deren Mittelpunkte von je einem weiteren Reflex gebildet werden. Die vier Mittelpunkte befinden sich oberhalb und unterhalb der Elektronenkanone, sowie am rechten und linken Rand der Fotografie auf Höhe der Elektronenkanone. Die seitlichen Ringe liegen nur zur Hälfte auf dem Fluoreszenzschirm, während der obere und der untere Ring, bis auf den Bereich der von der Elektronenkanone abgedeckt wird, vollständig zu sehen ist. Die Probe stand bei der Aufnahme des Bildes leicht verkippt vor dem Schirm, sodaß der (0,0)-Reflex als

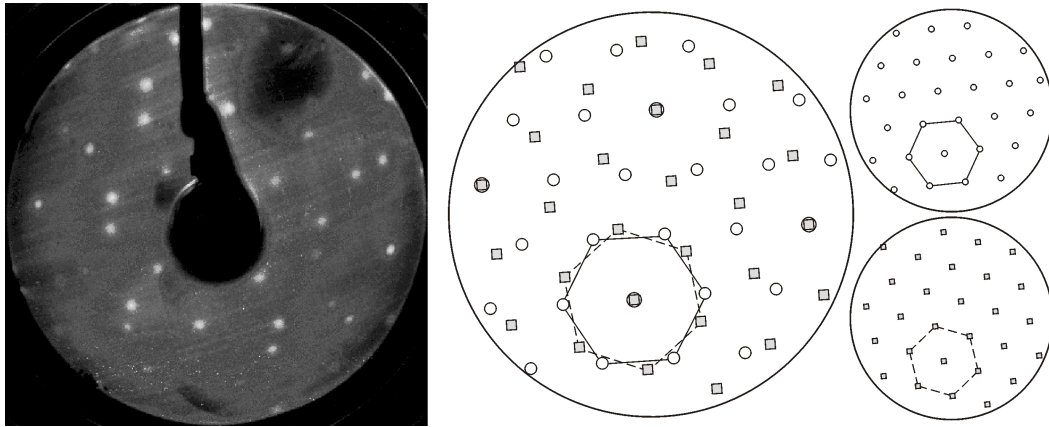


ABBILDUNG 4.10: LEED-Bild einer 10 ML dicken  $C_{60}$ -Schicht auf der  $Si(111)-7\times 7$ -Oberfläche bei 25 eV. Die schematischen Zeichnungen sollen die Komposition des Beugungsmusters aus zwei um  $22^\circ$  gegeneinander gedrehten, hexagonalen Strukturen verdeutlichen. Diese entstammen zwei Domänen unrekonstruierter  $fcc-C_{60}(111)$ -Oberflächen, sodaß aus dem Beugungsmuster die Gitterkonstante der Oberflächenelementarmasche zu  $1,0 \pm 0,05$  nm berechnet werden kann.

Mittelpunkt des unteren Rings unterhalb der Elektronenkanone zu sehen ist.

Die Schemazeichnungen tragen zum Verständnis des Beugungsmusters bei. In den kleinen, rechten Teilbildern sind zwei hexagonale Muster dargestellt, die um  $22^\circ$  gegeneinander gedreht sind, wie die Sechsecke um den  $(0,0)$ -Reflex verdeutlichen. Das mittlere Teilbild ist die Überlagerung dieser beiden hexagonalen Strukturen und entspricht der Fotografie. In der Mitte der Ringe treffen sich je ein Spot des gedrehten und ein Spot des ungedrehten Beugungsmusters. Es handelt sich um eine zweidomänige hexagonale  $1 \times 1$ -Struktur.

Aus dem Abstand der Reflexe kann die Gitterkonstante  $a_{C_{60}}$  der Oberflächenelementarmasche berechnet werden. Um Fehler der Justage der Probe und der Abbildung mit der Kamera zu eliminieren, wird die Bestimmung der Gitterkonstante an einer Referenzoberfläche kalibriert. Hierzu diente die unrekonstruierte  $Si(111)$ -Oberfläche, deren LEED-Bild in Abbildung 4.1 wiedergegeben ist. Bei gegebener Primärenergie ist das Verhältnis der Längen der Gittervektoren umgekehrt proportional zu den Längen der Streuvektoren

$$\frac{a_{Si}}{a_{C_{60}}} = \frac{\Delta k_{C_{60}}}{\Delta k_{Si}}, \quad (4.9)$$

wobei nur der zum Gittervektor parallele Anteil des Streuvektors betrachtet wird. Für die hexagonale Struktur der  $C_{60}$ -Schicht ergibt sich eine Gitterkonstante der Oberflächenelementarmasche  $a_{C_{60}} = 1,0 \pm 0,05$  nm, welches dem Abstand benachbarter  $C_{60}$ -Moleküle in  $(111)$ -Ebenen des  $fcc-C_{60}$  entspricht.



Das vorgestellte Beugungsmuster ist das erste mit LEED beobachtete Beugungsmuster von  $C_{60}$ -Schichten auf Si(111)- $7 \times 7$ -Oberflächen. Es konnte zwar schon mit der Transmissionselektronenbeugung beobachtet werden, jedoch machen sich hierbei thermische Effekte, durch die dem Beugungsmuster ein diffuser Untergrund überlagert wird, weniger bemerkbar. Die thermischen Effekte bewirken ebenfalls, daß das LEED-Bild nur bei Primärenergien unterhalb von 30 eV beobachtet werden kann, und werden, wie auch der Ursprung der gegeneinander gedrehten Domänen, in Abschnitt 4.2.4 diskutiert.

Mit Hilfe der vorgestellten Untersuchungen konnte auf Lagenwachstum von  $C_{60}$  auf Si(111)- $7 \times 7$ -Oberflächen geschlossen und somit anhand der AES-Intensitätsverläufe die Bedeckungsskala kalibriert werden. Im folgenden kann und wird die nominelle  $C_{60}$ -Bedeckung angegeben, welche jeweils aus der Angebotszeit berechnet wurde. Die Aufnahme der in Abbildung 4.7 gezeigten Intensitätsverläufe wurde in regelmäßigen Abständen wiederholt, um die Aufdampftrate zu überprüfen.

#### 4.2.2 Messungen an $C_{60}$ auf Si(111):H- $1 \times 1$ -Oberflächen

AUGER-Untersuchungen zum Wachstum von  $C_{60}$ -Schichten auf Si(111):H- $1 \times 1$ -Oberflächen sind in Abbildung 4.11 mit denen der Si(111)- $7 \times 7$ -Oberflächen verglichen. Es sind die beiden aussagekräftigeren, oberflächensensitiveren Übergänge zweier Meßreihen dargestellt. Im Gegensatz zu den an Si(111)- $7 \times 7$ -Oberflächen gewonnenen Ergebnissen wurde hier auf eine Mittelung verzichtet, da die Datenpunkte zu sehr streuen. Die ungewöhnlich hohe Streuung trat bei Si(111)- $7 \times 7$ -Oberflächen nie, aber an allen untersuchten Si(111):H- $1 \times 1$ -Oberflächen auf. Teilweise wurden um einen Faktor 3 unterschiedliche Intensitäten an weniger als 1 mm voneinander entfernten Stellen der Probe gemessen.

Die Intensitätsverläufe an der Si(111):H- $1 \times 1$ -Oberfläche unterscheiden sich auch abgesehen von der Streuung stark von denen der Si(111)- $7 \times 7$ -Oberfläche. Sie zeigen nicht die für das Lagenwachstum typischen Knicke und verlaufen weniger steil. Dieses Verhalten deutet auf die Ausbildung von Inseln. Daher wurde ein weiteres Schichtenmodell [Mem83] für Lagen-plus-Inselwachstum gerechnet, um die Intensitätsverläufe zu beschreiben. In dem Modell setzt sich die Gesamtbedeckung  $\Theta$  aus  $k$  vollständig ausgebildeten Schichten und  $m - k$  unvollständig ausgebildeten Schichten mit der jeweiligen Bedeckung  $\Theta_j$  zusammen:

$$\Theta = k + (m - k)\Theta_j. \quad (4.10)$$

Bei diesem sogenannten STRANSKI-KRSTANOV-Wachstum ergeben sich die

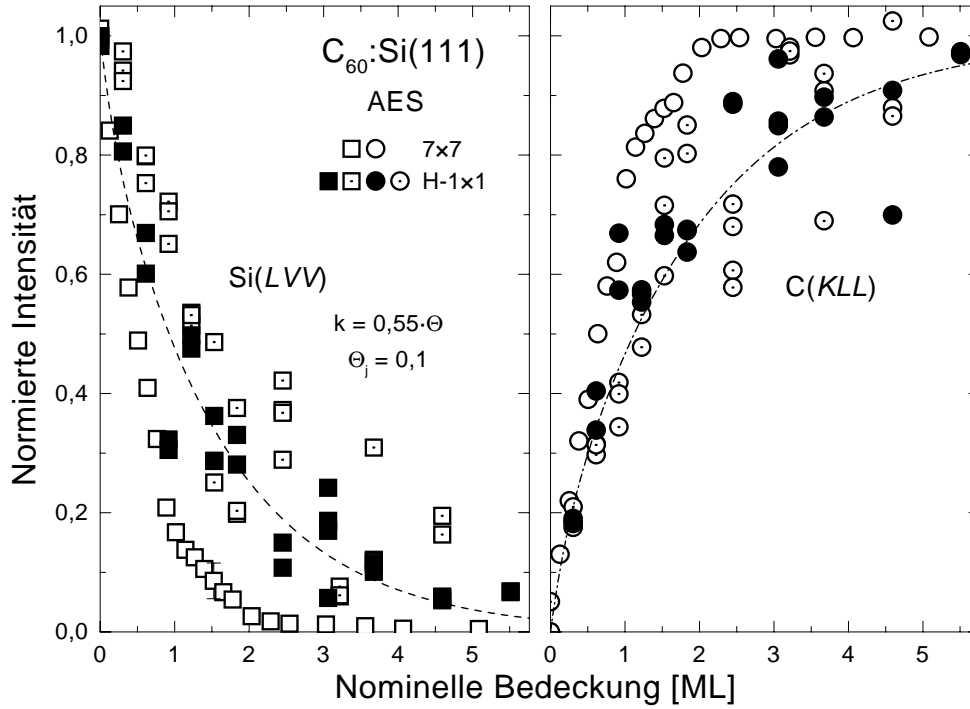


ABBILDUNG 4.11: Vergleich der normierten AUGER-Intensitäten von Si(111):H-1  $\times$  1- und Si(111)-7 $\times$ 7-Oberflächen in Abhängigkeit der  $C_{60}$ -Bedeckung. Die gestrichelten Kurven sind für STRANSKI-KRASTANOV-Wachstum mit den Parametern  $k = 0,55 \cdot \Theta$  und  $\Theta_j = 0,1$  berechnet worden.

normierten Si- bzw. C-Intensitäten als Funktion der Gesamtbedeckung  $\Theta$  zu

$$\frac{I_{Si}(\Theta)}{I_{Si}^0} = (1 - \Theta_j) \exp(-kd_{C60}\zeta_{p,Si}) + \Theta_j \exp(-md_{C60}\zeta_{p,Si}) \quad (4.11)$$

und

$$\frac{I_C(\Theta)}{I_C^\infty} = (1 - \Theta_j) [1 - \exp(-kd_{C60}\zeta_{p,C})] + \Theta_j [1 - \exp(-md_{C60}\zeta_{p,C})]. \quad (4.12)$$

Mit den Parametern  $k = 0,55 \cdot \Theta$  und  $\Theta_j = 0,1$  ergeben sich die in Abbildung 4.11 gestrichelt dargestellten Verläufe, welche im Mittel gut mit den gemessenen Intensitäten übereinstimmen. Die Parameter besagen, daß sich die erste geschlossene Schicht nach einer nominellen Bedeckung von etwa 2 ML ausbildet. Die Inseln, die sich auf den geschlossenen Schichten bilden, bedecken nur etwa 10% der Oberfläche. Jedoch werden etwa 45% der adsorbierten Moleküle in die Inseln eingebaut. Da das Modell sehr einfach ist, und aufgrund der hohen Streuung der Daten nur begrenzt ausgewertet werden kann, sollen die Parameter hier

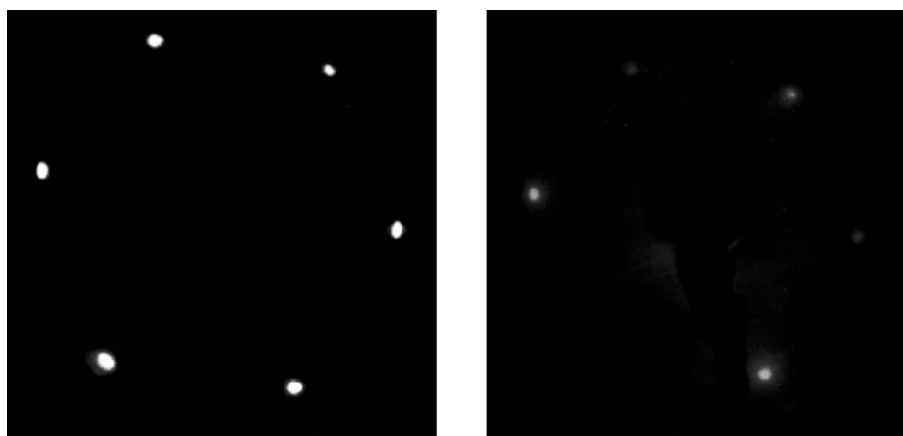


ABBILDUNG 4.12: LEED-Bilder der Si(111):H-1  $\times$  1-Oberfläche ohne (links, 32 eV) und mit 10 ML C<sub>60</sub> (rechts, 45 eV).

soweit gedeutet werden, als daß die Inseln eher schmal und hoch als breit und flach sind. Das Hauptziel der Anwendung des Modells war, zu zeigen, daß die experimentellen Daten auf die Bildung von Inseln deuten.

Mit LEED wurde an C<sub>60</sub>-bedeckten Si(111):H-1  $\times$  1-Oberflächen keine C<sub>60</sub>-induzierte Überstruktur beobachtet. Die Hintergrundintensität steigt und die Reflex-Intensität sinkt zwar mit der Bedeckung, jedoch ist die Zeitkonstante dieser Entwicklung deutlich größer als bei Si(111)-7  $\times$  7-Oberflächen. Wie in Abbildung 4.12 zu sehen, wird selbst nach 1200 s, d.h. bei einer nominellen Bedeckung von etwa 10 ML, noch die 1  $\times$  1-Struktur des Substrates beobachtet. Diese Beobachtung unterstützt zwar die Interpretation der Inselbildung, stellt aber die für das STRANSKI-KRSTANOV-Wachstum abgeleiteten Parameter stark in Frage. Bei einer nominellen Bedeckung von 10 ML wären mit den oben angegebenen Parametern die ersten fünf Lagen vollständig ausgebildet. Die Untersuchungen an den Si(111)-7  $\times$  7-Oberflächen haben aber gezeigt, daß nach der vollständigen Ausbildung nur einer C<sub>60</sub>-Lage mit LEED keine Substratreflexe mehr zu beobachten sind.

### 4.2.3 Messungen an C<sub>60</sub> auf Si(111):Ag-( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30°-Oberflächen

Weitere AES- und LEED-Untersuchungen wurden an Si(111):Ag-( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )-Oberflächen durchgeführt. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 4.13 und 4.14 dargestellt. Die Abnahme des Si(LVV)- und Zunahme des C(KLL)-Signals zeigt

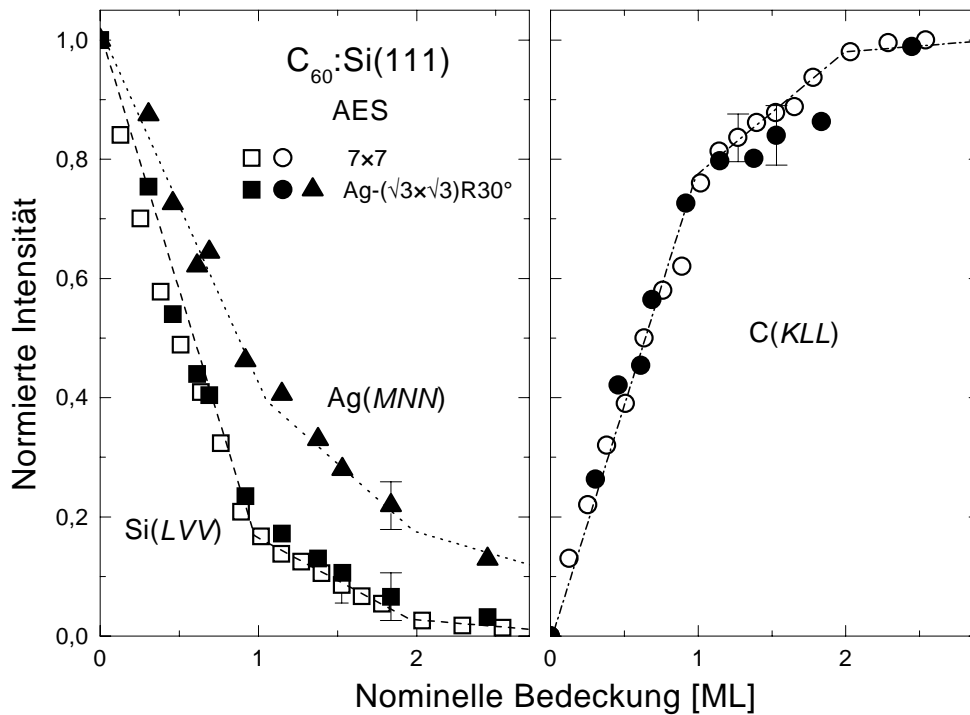


ABBILDUNG 4.13: Normierte AUGER-Intensitäten der Si(LVV)-, Ag(MNN)- und C(KLL)-Übergänge einer Si(111):Ag( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30°-Oberfläche und einer Si(111)-7  $\times$  7-Oberfläche in Abhängigkeit der  $C_{60}$ -Bedeckung.

im Rahmen der als Fehlerbalken eingezeichneten Streuung der Einzelmessungen den gleichen Verlauf wie bei Si(111)-7  $\times$  7-Oberflächen. Leichte Abweichungen werden möglicherweise durch die zusätzliche Dämpfung der Si(LVV)-Elektronen an den Ag-Atomen hervorgerufen. Der Ag(MNN)-Intensitätsverlauf läßt auf den Verbleib der Ag-Atome an der Grenzfläche schließen. Die Ausdringtiefe der Ag(MNN)-Elektronen kann mit Gleichung (4.4) zu 1,4 nm bestimmt werden und stimmt wie die in Tabelle 4.2 angegebenen Werte gut mit den für Halbleiter veröffentlichten Werten [Mön95] überein.

Auch die LEED-Untersuchungen zeigen die gleiche Entwicklung wie bei Si(111)-7  $\times$  7-Oberflächen. Die Intensität der Beugungsreflexe nimmt mit zunehmender Bedeckung ab, während die Hintergrundintensität zunimmt, bis bei 1 ML keine Reflexe mehr zu beobachten sind. Die Reflexe werden nur intensitätsschwach, aber nicht unscharf. Dies legt auch hier die Vermutung nahe, daß die Ag-( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30°-Rekonstruktion unter der  $C_{60}$ -Schicht erhalten bleibt. Bei Bedeckungen von mehreren  $C_{60}$ -Lagen zeigt sich unterhalb von 30 eV das gleiche

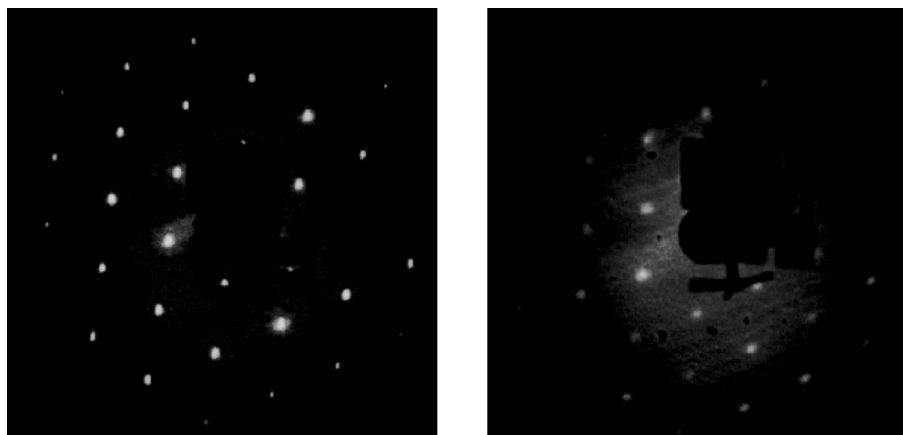


ABBILDUNG 4.14: LEED-Bilder der Si(111):Ag- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Oberfläche ohne (links, 85 eV) und mit 1/2 ML  $C_{60}$  (rechts, 88 eV).

Beugungsmuster wie auf Si(111)- $7 \times 7$ -Oberflächen, dessen Fotografie in Abbildung 4.10 gezeigt ist.

#### 4.2.4 Diskussion der Wachstumsmodi

In den Abschnitten 4.2.1 bis 4.2.3 wurden Untersuchungen zum Wachstum von  $C_{60}$  auf Si(111)- $7 \times 7$ -, Si(111):H- $1 \times 1$ - und Si(111):Ag- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Oberflächen vorgestellt. Mit diesen Messungen konnte die  $C_{60}$ -Bedeckung kalibriert werden, welche für alle weiteren Untersuchungen von Bedeutung ist. Bezüglich der Si(111)- $7 \times 7$ -Oberflächen ist der Wachstumsmodus von Interesse, da er in der Literatur kontrovers berichtet wurde, wogegen für die Si(111):H- $1 \times 1$ -Oberflächen hierzu bislang keine Untersuchungen existieren. Bei Si(111):Ag- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Oberflächen beschränkt sich die veröffentlichte Datenmenge auf eine Arbeit [Lay97], wobei die Diskrepanz zwischen dem hierin auch für die Si(111)- $7 \times 7$ -Oberflächen veröffentlichten Wachstumsmodus und meinen Ergebnissen ausreichende Motivation gab, auch das Wachstum auf Si(111):Ag- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Oberflächen erneut zu überprüfen. Im folgenden Abschnitt möchte ich die vorgestellten Ergebnisse bezüglich der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung und des Standes der Literatur besprechen. Aus den mit LEED beobachteten Beugungsmustern sollen mögliche geometrische Anordnungen der  $C_{60}$ -Moleküle diskutiert werden.

Die AES-Untersuchungen lassen auf Lagenwachstum von  $C_{60}$  auf Si(111)- $7 \times 7$ -Oberflächen schließen. Diese Beobachtung wird bezüglich der ersten Lage noch durch das ab 1 ML  $C_{60}$  nicht mehr zu beobachtende  $7 \times 7$ -Beugungsmuster

unterstützt. Hierbei legte die konstante Schärfe der Reflexe die Erhaltung der  $7 \times 7$ -Rekonstruktion unter  $C_{60}$ -Schichten nahe, was mit Hilfe von GIXD-Untersuchungen (*grazing incidence X-ray diffraction*) [Hon92] nachgewiesen werden konnte. Bezüglich des Wachstumsmodus differieren die bisherigen Ergebnisse stark. So wurde sowohl Inselwachstum bei Bedeckungen unterhalb einer Monolage [Sut94], Inselwachstum auf *einer* geschlossenen  $C_{60}$ -Lage [Xu93, Dun96b, Hu96, Lay97], Inselwachstum auf *zwei* geschlossenen Lagen [Sut96a], als auch reines Lagenwachstum [Zhu96] berichtet. Das Wachstum von  $C_{60}$ -Schichten hängt jedoch stark von der gewählten Aufdampftrate und der Substrattemperatur ab [Sut94]. In den hier vorliegenden Untersuchungen gibt es keine Hinweise auf die Ausbildung von  $C_{60}$ -Inseln auf Si(111)- $7 \times 7$ -Oberflächen. Es kann allerdings nicht ausgeschlossen werden, daß bei Bedeckungen von mehr als 2 ML Inselwachstum einsetzt. Um dieses experimentell zu überprüfen, müßte eine Methode mit größerer Informationstiefe benutzt werden, wie zum Beispiel XPS. Abbildung 4.7 zeigt aber, daß die mit einer Informationstiefe von etwa 2 nm aufgenommenen Intensitätsverläufe nicht mehr so aussagekräftig sind, wie oberflächensensitivere Messungen. Jedoch wird die gute "Qualität" der gewachsenen  $C_{60}$ -Schichten dadurch bestätigt, daß es erstmalig gelungen ist, mit LEED ein Beugungsmuster des  $C_{60}$  zu beobachten.

Dieses LEED-Bild weist auf zwei um  $22^\circ$  gegeneinander gedrehte Domänen. Solche geordneten Domänen wurden teilweise mit STM bei Bedeckungen von 1 ML  $C_{60}$  auf Si(111)- $7 \times 7$ -Oberflächen beobachtet [Che94b, Sut96a, Hu96, Sut97], jedoch wurde auch der Fall ungeordneter Phasen berichtet [Li92, Xu93, ChX94]. Die mögliche Anordnung der  $C_{60}$ -Moleküle der ersten Lage nach CHEN *et al.* [Che94b] bezüglich der Si(111)- $7 \times 7$ -Oberfläche ist in Abbildung 4.15 dargestellt. Unter der Annahme, daß je ein Molekül in einem Eckloch adsorbiert, passen rein geometrisch sechs weitere Moleküle in eine  $7 \times 7$ -Einheitszelle, wenn sie Positionen zwischen je zwei Adatomen einnehmen. Die Orientierung der  $C_{60}[1\bar{1}0]$ -Achse ist dann entweder in die eine oder in die andere Richtung um  $11^\circ$  zur  $[\bar{2}11]$ -Richtung des Si gedreht, wodurch der Winkel zwischen den beiden Domänen des  $C_{60}$   $22^\circ$  beträgt. Die Übereinstimmung zwischen den STM- und meinen LEED-Beobachtungen deutet daraufhin, daß — obwohl bei einer Monolage  $C_{60}$  kein LEED-Bild beobachtet wurde — die Ausrichtung der Domänen von der Si(111)- $7 \times 7$ -Oberfläche vorgegeben wird.

Das in Abbildung 4.10 gezeigte Beugungsmuster konnte nur bei Primärenergien unterhalb von 30 eV beobachtet werden. Meines Wissens wurden in der gesamten Literatur zu  $C_{60}$  bislang nur LEED-Bilder bei Zimmertemperatur befindlicher, mehrere Lagen dicker  $C_{60}$ -Schichten veröffentlicht, welche bei Primärener-

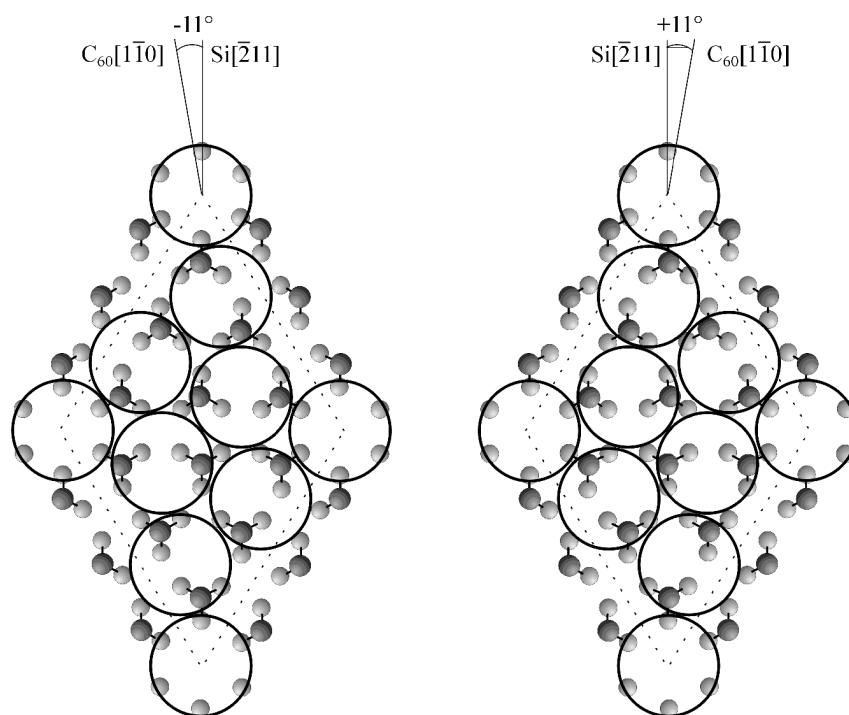


ABBILDUNG 4.15: Anordnung der  $C_{60}$ -Moleküle bezüglich der  $Si(111)$ - $7 \times 7$ -Oberfläche in mit STM beobachteten Bereichen lokaler Ordnung [Che94b]. Die großen Kreise stellen die  $C_{60}$ -Moleküle dar, deren gezeichneter Radius im Maßstab zur  $7 \times 7$ -Oberfläche 0,5 nm, d.h. ihren VAN DER WAALS-Radius beträgt. Die dunklen Punkte repräsentieren die Adatome, die helleren die darunterliegende Si-Schicht. Weitere Details der  $7 \times 7$ -Rekonstruktion können Abbildung 2.4 auf Seite 14 entnommen werden.

gien unterhalb von 30 eV aufgenommen wurden [Ben93, Gen93, Dur93, Hun96]. Der Grund hierfür liegt nach BENNING *et al.* [Ben93] in der thermischen Rotationsbewegung der  $C_{60}$ -Moleküle und soll später erläutert werden.

Bei  $C_{60}$ -Monolagen auf beispielsweise  $Ge(100)$ - [Kly95],  $Cu(110)$ - [Mur97] und  $Al(110)$ -Oberflächen [Max98] konnten durchaus LEED-Bilder bei Zimmertemperatur und höheren Primärenergien beobachtet werden. Das bedeutet, daß die Bewegung der  $C_{60}$ -Moleküle um ihre eigene Achsen auf diesen Oberflächen unterdrückt ist. D.h. es ist möglich, Beugungsmuster an unbewegten  $C_{60}$ -Molekülen zu beobachten, sofern die Anordnung dieser Moleküle eine Ordnung zeigt. Der Grund für das Ausbleiben eines Beugungsmusters bei einer Monolage  $C_{60}$  auf  $Si(111)$ - $7 \times 7$ -Oberflächen kann also nicht eingeschränkte Bewegung sein<sup>2</sup>. An 3 ML dicken

<sup>2</sup>Es wäre im allgemeinen denkbar, daß durch schnelle Rotation der Moleküle diese für die gebeugten Elektronen als Punktstreuer wirken würden, und ohne dies keine konstruktive Inter-

$C_{60}$ -Filmen wird allerdings ein Beugungsmuster beobachtet, welches nach obigen Betrachtungen durch die  $7 \times 7$ -Rekonstruktion hervorgerufen wird und somit auch auf eine Ordnung der ersten Lage weist. Daß dennoch kein Beugungsbild an diesen Filmen mit  $\Theta < 3$  ML beobachtet wird, kann daran liegen, daß die Moleküle zwar geometrisch geordnete Positionen einnehmen, aber verschieden ausgerichtet sind. Anders formuliert muß man bei der Beugung an  $C_{60}$ -Schichten zwei Faktoren beachten: eine "Gitter"-Funktion, die die Moleküle als punktförmig und strukturlos betrachtet, und einen Strukturfaktor, der bei willkürlicher Orientierung der Moleküle zueinander durchaus Null werden kann. Unter der hier entwickelten Vorstellung kann sowohl Abwesenheit eines Beugungsmusters bei 1 ML  $C_{60}$  als auch die bei höheren Bedeckungen auftretenden, um  $22^\circ$  gegeneinander gedrehten Domänen erklärt werden. Hiernach relaxieren die  $C_{60}$ -Moleküle innerhalb der ersten drei Lagen von ungeordneter zu geordneter Ausrichtung.

Diese Ausrichtung wird bei mehr als 1 ML dicken  $C_{60}$ -Schichten, da hier die Moleküle nur über VAN DER WAALS-Kräfte mit anderen  $C_{60}$ -Molekülen wechselwirken, durch sogenannte Librationsbewegungen gestört, wodurch es zu einer Abhängigkeit der Reflexintensitäten von Temperatur und Primärenergie kommt. Mit zunehmender Temperatur bzw. zunehmender Primärenergie nimmt die Reflexintensität ab, was dazu führt, daß bei tiefen Temperaturen auch Primärenergien oberhalb von 50 eV benutzt werden können, bei Zimmertemperatur jedoch nur unterhalb von etwa 30 eV ein Beugungsmuster erkennbar ist. Eine Plausibilitätserklärung für diese Abhängigkeit ist, daß bei gleicher mittlerer thermischer Auslenkung der Streuzentren, die durch diese Auslenkung hervorgerufene Phasenverschiebung um so größer ist, je kleiner die Wellenlänge, d.h. je größer die Energie der eingestrahlten Elektronen ist. Für eine genauere Beschreibung sei der Leser auf die Arbeit von BENNING *et al.* [Ben93] verwiesen. Das Beugungsmuster konnte bislang mit Transmissionselektronenbeugung, aber nicht mit LEED beobachtet werden, da sich hier die oben genannten Einflüsse aufgrund der Vorwärts-Streugeometrie weniger stark auswirken.

Das beobachtete Lagenwachstum von  $C_{60}$  auf Si(111)- $7 \times 7$ -Oberflächen bedeutet in Hinblick auf die Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung eine, verglichen mit der VAN DER WAALS-Wechselwirkung der Moleküle untereinander, starke Wechselwirkung. Die starke Wechselwirkung schränkt die Mobilität der Moleküle auf der Oberfläche ein, sodaß diese nicht zu Inseln zusammenlaufen. Die Interpretation der starken Wechselwirkung wird durch STM-Untersuchungen gestützt, welche zeigten, daß die direkt auf Si(111)- $7 \times 7$ -Oberflächen adsorbierten  $C_{60}$ -

---

ferenz möglich wäre.



Moleküle nicht um ihre eigene Achse rotieren [Wan92, Sak93], wie es im Volumen von fcc-C<sub>60</sub> der Fall ist [Zho91].

Gegenüber den Si(111)-7 × 7-Oberflächen zeigt sich an Si(111):H-1 × 1-Oberflächen ein stark verändertes Wachstumsverhalten. Die Ausbildung von Inseln schon im Submonolagenbereich kann aus dem Abweichen der AES-Intensitätsverläufe in Abbildung 4.11 auch unterhalb von 1 ML C<sub>60</sub> geschlossen werden. Dieses Verhalten kann so gedeutet werden, daß die Wechselwirkung zwischen C<sub>60</sub> und Oberfläche schwach gegen die intermolekulare Wechselwirkung ist. In diesem Fall haben die Moleküle eine hohe Mobilität auf der Oberfläche und das Zusammenwachsen zu Inseln liefert einen Energiegewinn.

Somit kann auf VAN DER WAALS-Wechselwirkung, d.h. Physisorption von C<sub>60</sub> auf Si(111):H-1 × 1-Oberflächen geschlossen werden. Ursache hierfür ist das Fehlen unabgesättigter Bindungen bei diesen H-terminierten Oberflächen, was auf die Erhaltung der H-Si-Bindungen unter C<sub>60</sub> deutet. Dieses Ergebnis stimmt mit HREELS-Untersuchungen von DUMAS *et al.* [Dum96], welche jedoch keine Information über das Wachstumsverhalten lieferten, überein.

Genauere Aussagen über die Struktur können aus den vorgestellten Untersuchungen leider nicht abgeleitet werden. Bemerkenswert bleibt der deutliche Unterschied im Wachstum von C<sub>60</sub> auf Si(111):H-1 × 1- im Vergleich zu Si(111)-7 × 7-Oberflächen. Dieser macht sich auch bei Bedeckungen oberhalb einer Monolage bemerkbar, obwohl hier auch bei Si(111)-7 × 7-Oberflächen C<sub>60</sub> auf C<sub>60</sub> wächst, und zeigt die Bedeutung einer glatten Nukleationsschicht.

An den Si(111):Ag-( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30°-Oberflächen existieren, wie an Si(111):H-1 × 1-Oberflächen, keine unabgesättigten Bindungen. Dennoch ist das Wachstumsverhalten von C<sub>60</sub> auf diesen beiden Oberflächen unterschiedlich. Im Bedeckungsbereich unterhalb von 2–3 ML C<sub>60</sub>, für das meine AES-Untersuchungen Aussagen zulassen, gibt es bei Si(111):Ag-( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30°-Oberflächen, wie an Si(111)-7 × 7-Oberflächen, keine Anzeichen für Inselbildung. Das beobachtete Lagenwachstum steht im Kontrast zu dem von LE LAY *et al.* [Lay97] berichteten Lagen-plus-Inselwachstum.

Aus der konstanten Schärfe der mit LEED bei Bedeckungen unterhalb von 1 ML beobachteten Beugungsreflexe der Si(111):Ag-( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30°-Oberflächen ergibt sich die Vermutung, daß auch die Ag-( $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ )R30°-Rekonstruktion unter C<sub>60</sub> erhalten bleibt. Diese Vermutung wird durch *synchrotron radiation core-level* PES-Untersuchungen gestützt [Lay97].

Bei Bedeckungen oberhalb von 3 ML zeigt sich das gleiche Beugungsmuster von  $C_{60}$  auf  $\text{Si}(111)\text{-}7\times 7\text{-}$  und  $\text{Si}(111):\text{Ag}\text{-}(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-}$ Oberflächen. Das deutet auf die Ausbildung von um  $\pm 11^\circ$  gedrehten Domänen auch auf  $\text{Si}(111):\text{Ag}\text{-}(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-}$ Oberflächen und wurde auch mit STM [Upw97] beobachtet. Die Übereinstimmung der Orientierung auf den geometrisch unterschiedlichen Oberflächen wirft zuerst den Verdacht auf, daß das treibende Element für diese Domänenbildung die intermolekulare Wechselwirkung ist. Jedoch wurden auf B-terminierten  $\text{Si}(111):\text{B}\text{-}(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-}$ Oberflächen eindomänige Strukturen beobachtet, deren  $[1\bar{1}0]$ -Achse parallel zur  $[\bar{2}11]$ -Richtung des Si ist [ChX94]. Die hierbei auftretenden intermolekularen Abstände sind nach dem GIRIFALCO-Potential [Gir92] für die  $C_{60}\text{-}C_{60}$ -Wechselwirkung in Abhängigkeit ihres Abstandes energetisch günstiger. Demnach wird die zweidomänige Struktur durch die Molekül-Oberflächen-Wechselwirkung stabilisiert, wobei sich im Fall der  $\text{Si}(111):\text{Ag}\text{-}(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-}$ Oberflächen die  $C_{60}$ -Moleküle über den Ag- und Si-Trimeren anlagern [Upw97].

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß mit AES und LEED gut gezeigt werden konnte, daß sich auf  $\text{Si}(111)\text{-}7\times 7\text{-}$  und  $\text{Si}(111):\text{Ag}\text{-}(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-}$ Oberflächen keine und auf  $\text{Si}(111):\text{H}\text{-}1\times 1\text{-}$ Oberflächen sehr wohl  $C_{60}$ -Inseln bilden. Dieses Ergebnis deutet auf eine im Vergleich zur intermolekularen Wechselwirkung der  $C_{60}$ -Moleküle untereinander stärkere Wechselwirkung zwischen  $C_{60}$  und den  $\text{Si}(111)\text{-}7\times 7\text{-}$  bzw.  $\text{Si}(111):\text{Ag}\text{-}(\sqrt{3}\times\sqrt{3})\text{R}30^\circ\text{-}$ Oberflächen, aber schwächere Wechselwirkung mit den  $\text{Si}(111):\text{H}\text{-}1\times 1\text{-}$ Oberflächen. Das ist insofern verwunderlich, als daß die  $\text{Si}(111)\text{-}7\times 7\text{-}$ Oberfläche unabgesättigte Bindungen besitzt und *beide* anderen Oberflächen nicht.

### 4.3 Desorption und Zersetzung

Über die chemische Analyse  $C_{60}$ -bedeckter Oberflächen nach Anlassen bei verschiedenen Temperaturen kann die Desorption der Moleküle von den Oberflächen beobachtet werden. Auch diese Experimente zielen auf die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Oberfläche, da die Desorptionstemperatur stark von der Wechselwirkung beeinflusst ist. Eine wichtige Fragestellung ist, ob die Moleküle als Ganzes desorbieren, oder ob vor der Desorption das molekulare Gerüst des  $C_{60}$  aufbricht. In letzterem Fall könnten C-Atome ins Si eingebaut und hierdurch gegebenenfalls SiC-Schichten hergestellt werden. Die bislang in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse lassen unterschiedliches Desorptionsverhalten für  $\text{Si}(111)\text{-}7\times 7\text{-}$

und Si(111):H-(1×1)-Oberflächen erwarten.

### 4.3.1 Messungen an C<sub>60</sub> auf Si(111)-7×7-Oberflächen

Abbildung 4.16 zeigt die Ergebnisse einer Meßreihe zur Desorption der C<sub>60</sub>-Moleküle von Si(111)-7×7-Oberflächen. Dargestellt sind die C(KLL)/Si(LVV)-AUGER-Intensitätsverhältnisse (im folgenden kurz: C/Si) in Abhängigkeit der Temperatur, deren Meßfehler mit ±30°C abgeschätzt werden kann. Bei den Anlaß-Schritten wurde die Leistung der Probenheizung während eines Zeitraums von 5 Minuten kontinuierlich bis zum Erreichen der gewünschten Temperatur gesteigert. Die Temperatur wurde für 10 Minuten konstant gehalten und anschließend wurde die Leistung der Probenheizung in weiteren 5 Minuten auf Null reduziert. Nach dem Abkühlen der Probe wurden AE-Spektren an je drei verschiedenen Stellen der Probe bei Zimmertemperatur aufgenommen. Die in Abbildung 4.16 dargestellten Meßpunkte ergeben sich aus Mittelung der Einzelmessungen, wobei der eingezeichnete Fehlerbalken deren Streuung repräsentiert. Die gestrichelte Linie gibt den schematischen Verlauf der Datenpunkte wieder.

Das Anfangsverhältnis betrug C/Si ≈ 15, einer Bedeckung von mehr als 3 ML entsprechend, und blieb nach Anlassen bei 200°C unverändert. Oberhalb dieser Temperatur setzt ein Desorptionsprozeß ein, der jedoch schon bei 300°C abgeschlossen ist. Das C/Si-Verhältnis von 0,9 bleibt bis zu einer Temperatur von 550°C konstant. Hiernach steigt C/Si an, bis es ab etwa 900°C steil abfällt. Ab 1000°C stellt sich ein Wert von etwa 0,1 ein, der auch bei 1100°C nicht weiter reduziert ist. Mit LEED sind unterhalb von 950°C keine Beugungsmuster, oberhalb dieser Temperatur eine kontrastarme 7×7-Struktur zu beobachten.

Einige ausgewählte AE-Spektren einer solchen Desorptions-Meßreihe zeigt Abbildung 4.17, wobei die C(KLL)-Linien um einen Faktor 2 vergrößert dargestellt sind. Die oberen Spektren entsprechen einer 2,5 ML dicken C<sub>60</sub>-Schicht. Die C(KLL)-Linie hat ein Minimum bei 242 eV, welches durch die Anregung von Volumenplasmonen des C<sub>60</sub> (BP<sub>C60</sub>) und dem damit verbundenen Energieverlust von 28 eV [Wea91, Xun93] verursacht wird. Nach Anlassen bei 400°C, d.h. im Bereich des konstanten C/Si-Verhältnisses in Abbildung 4.16, bleiben alle Strukturen der C(KLL)-Linie erhalten. Der Si(LVV)-Übergang zeigt die Si-typische Linienform. Das vorliegende C/Si-Intensitätsverhältnis wurde an mehr als zehn Proben zu 0,85 ± 0,05 bestimmt und ähnelt dem nach der Adsorption von einer Monolage C<sub>60</sub> gemessenen Verhältnis von 0,75 ± 0,05. Bedeckt man eine solche Oberfläche nochmals mit mehreren Monolagen C<sub>60</sub>, so zeigt sich bei LEED-

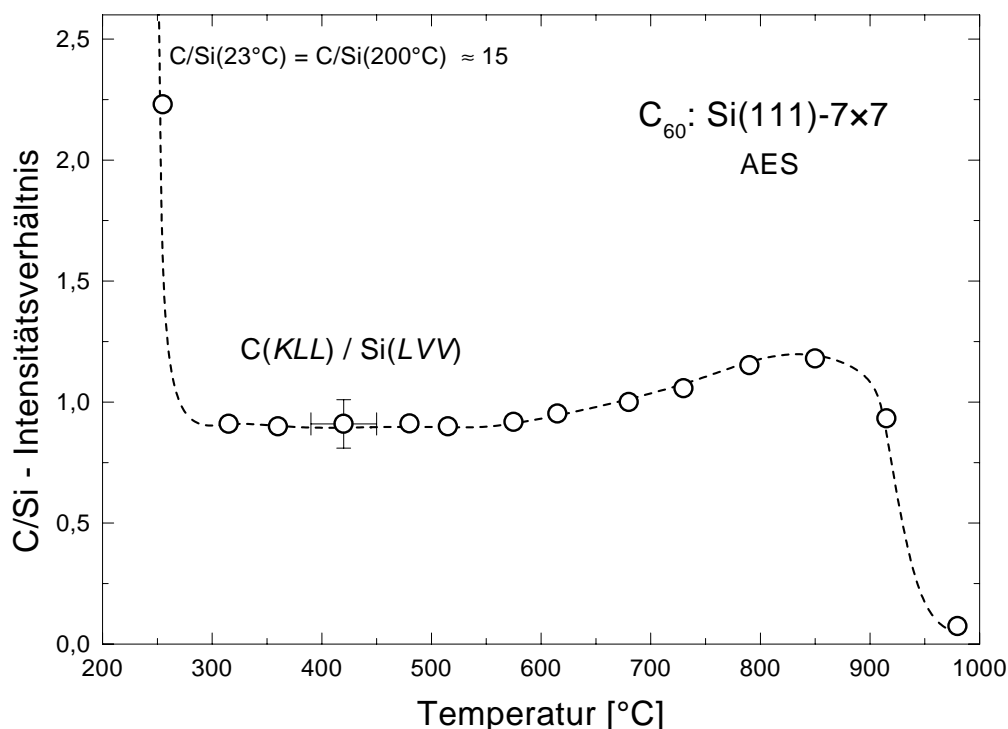


ABBILDUNG 4.16: AUGER-Intensitätsverhältnisse  $C(KLL)/Si(LVV)$  aufgenommen an einer anfänglich mit mehreren Monolagen  $C_{60}$  bedeckten  $Si(111)-7 \times 7$ -Oberfläche in Abhängigkeit der Anlaßtemperatur. Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur durchgeführt, nachdem die Probe 10 Minuten lang auf die angegebene Temperatur erwärmt worden war.

Untersuchungen wieder das in Abbildung 4.10 dargestellte  $C_{60}$ -Beugungsmuster. Nach abermaligem Erwärmen dieser Oberfläche auf  $400^\circ C$  stellt sich wieder ein Intensitätsverhältnis von  $C/Si = 0,85 \pm 0,05$  ein. Bei der beobachteten Desorption handelt es sich somit um Moleküle, die nicht direkt mit der Si-Oberfläche wechselwirken konnten, was die niedrige Desorptionstemperatur erklärt. Demzufolge entspricht die stabile Restbedeckung genau einer Monolage  $C_{60}$ . Die Plasmonenstruktur in der  $C(KLL)$ -Linie ist weiterhin vorhanden und deutet darauf hin, daß die Moleküle der ersten Lage intakt sind.

In den zur Anlaßtemperatur  $850^\circ C$  gehörenden Spektren zeigt sich eine deutliche Abnahme der  $Si(LVV)$ -Intensität, wobei das  $C(KLL)$ -Signal nahezu konstant bleibt. Die Verringerung des Si-Signals verursacht die beobachtete Zunahme des  $C/Si$ -Verhältnisses im Temperaturbereich zwischen  $600$  und  $850^\circ C$ . Auch die Linienformen haben sich verändert: Bei der  $C(KLL)$ -Linie ist der Plasmonenverlust des  $C_{60}$  nur noch sehr schwach ausgeprägt und die  $Si(LVV)$ -Linie zeigt

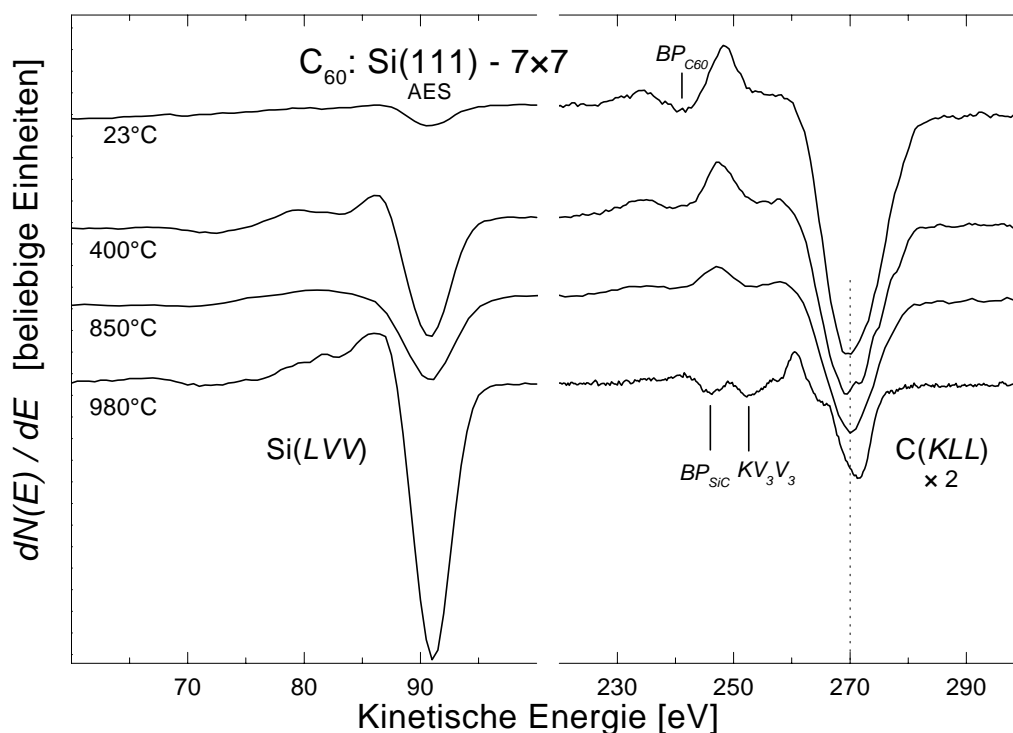


ABBILDUNG 4.17: AUGER-Elektronenspektren einer Si(111)-7×7-Oberfläche mit einer anfänglichen  $C_{60}$ -Bedeckung von etwa 2,5 ML nach Anlassen bei verschiedenen Temperaturen.

unterhalb von 85 eV keine Minima mehr. Dies läßt auf eine Veränderung der Moleküle und eine mögliche Reaktion mit dem Si schließen. Die starke Dämpfung des Si-Signals kann durch eine Verformung oder gar das Aufbrechen der Moleküle hervorgerufen worden sein, was zu einer stärkeren Benetzung der Oberfläche führen kann.

Nach Anlassen bei 980°C ist die Si(LVV)-Amplitude wieder stark erhöht und die Linienform ähnelt der des reinen Si. Ein Vergleich mit der in Abbildung 4.6 dargestellten Si(LVV)-Linie der reinen Oberfläche zeigt jedoch, daß das Maximum bei 85,5 eV sowie das Minimum bei 72 eV breiter und schwächer ausgeprägt sind. Dies kann durch Überlagerung einer Si(LVV)-Linie reinen Si mit der Si(LVV)-Linie karbidisch gebundenen Si erklärt werden, da hier die oben genannten Extrema zu niederen kinetischen Energien verschoben sind [Jan96]. Der C(KLL)-Übergang zeigt die für karbidisch gebundenen Kohlenstoff typische Form. Das Hauptminimum ist zu 271,5 eV verschoben und weitere Minima 19 bzw. 25 eV unterhalb dieser Energie sind ausgeprägt. Diese Strukturen werden

auch an SiC beobachtet [Jan96] und als Volumenplasmon und  $KV_3V_3$ -Struktur identifiziert [Els98]. Somit deuten die AUGER-Übergänge auf den karbidischen Einbau von C-Atomen in Si, d.h. die  $C_{60}$ -Moleküle sind bei  $980^\circ\text{C}$  zerfallen. Fraglich ist, ob hierbei alle C-Atome ins Si eingebaut werden, oder ob ein Teil desorbiert. Des Weiteren sind die Konzentrationen der Elemente in der C- und Si-haltigen Schicht von Interesse, welche wegen des geringen C/Si-Verhältnisses und des mit LEED beobachteten  $7 \times 7$ -Musters wahrscheinlich kein stöchiometrisches SiC sein wird.

Weitere Informationen über die Veränderung der  $C_{60}$ -Moleküle bei zunehmender Temperatur können aus XPS-Messungen erhalten werden. Nach Anlaß-Experimenten aufgenommene C(1s)-Rumpfniveau-Spektren sind in Abbildung 4.18 aufgetragen. Das oberste Spektrum wurde an einer etwa 3 ML dicken  $C_{60}$ -Schicht gemessen und ist um einen Faktor 2 verkleinert dargestellt. Allen experimentellen Daten wurden VOIGT-Profilen mit Linienbreiten zwischen 1,0 und 1,25 eV angepaßt, wobei der Sekundärelektronenuntergrund als linear angenommen wurde. Bei der C(1s)-Linie des obersten Spektrums weichen die Datenpunkte oberhalb von 288 eV signifikant vom eingezeichneten Untergrund ab, da hier *shake up*-Strukturen des  $C_{60}$  liegen. Diese werden in Abschnitt 4.4 erläutert.

Bis zu einer Anlaßtemperatur von  $600^\circ\text{C}$  ist die C(1s)-Linie symmetrisch und ein VOIGT-Profil reicht aus, um die experimentellen Daten zu simulieren. Bei  $800^\circ\text{C}$  zeigt sich deutlich eine starke Verbreiterung der niederenergetischen Seite der Linie. Zur Anpassung oben genannter Profile an die Meßkurve ist nun eine zweite Komponente erforderlich. Die Intensität dieser Komponente wächst bei weiterer Erhöhung der Temperatur, während die Intensität der ursprünglichen Komponente abnimmt, bis bei  $1000^\circ\text{C}$  fast nur noch die neue Komponente bei einer Bindungsenergie von  $282,9 \pm 0,1$  eV vorhanden ist.

Es zeigen sich also im gesamten Temperaturbereich nur zwei chemische Komponenten. Der anfänglich als  $C_{60}$  vorliegende Kohlenstoff wird ab einer Temperatur von etwa  $800^\circ\text{C}$  in eine neue Phase überführt, deren Bindungsenergie um 1,7 eV abgesenkt ist. Die Bindungsenergie von 282,9 eV stimmt überaus gut mit der von C-Atomen in SiC überein (282,8 eV [Par91]). Die energetische Verschiebung der C(1s)-Linie wird durch den Austausch der chemischen Bindungspartner der spektroskopierten C-Atome verursacht. In der neuen Bindungskonfiguration scheint C tetraedrisch von Si koordiniert zu sein. Aus der Existenz der ursprünglichen Komponente bei 284,6 eV bis zu Temperaturen von  $900^\circ\text{C}$  kann jedoch nicht auf unveränderte  $C_{60}$ -Moleküle geschlossen werden. Bei einer möglichen Verformung oder gar dem Zerfall der Moleküle in Teilstücke werden die Bin-

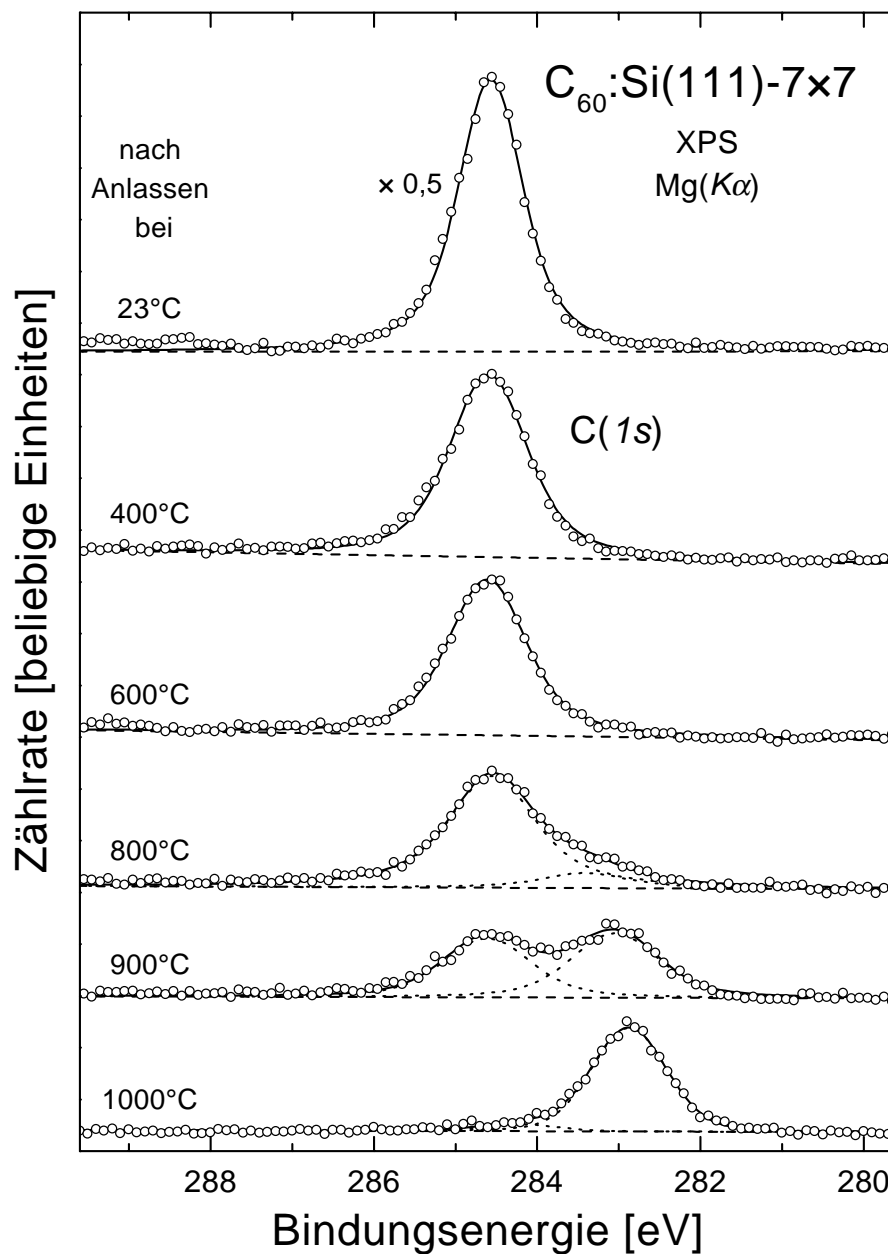


ABBILDUNG 4.18:

XP-Spektren des C(1s)-Niveaus einer anfänglich mit mehreren C<sub>60</sub>-Lagen bedeckten Si(111)-7x7-Oberfläche nach Anlassen bei verschiedenen Temperaturen. Die Bindungsenergien beziehen sich auf das FERMI-Niveau, welches an einer Metall-Schicht bestimmt wurde.

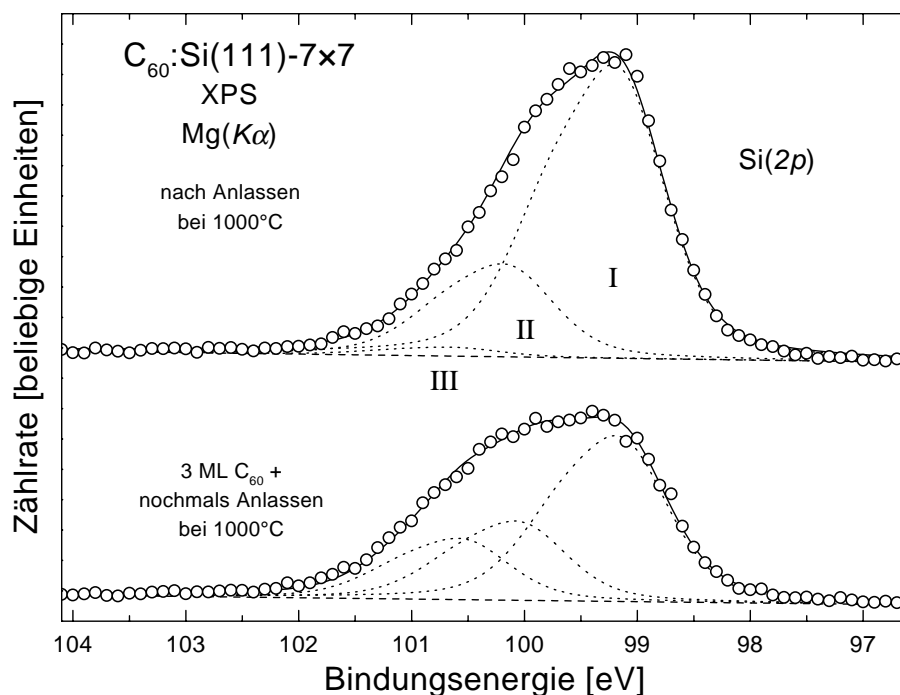


ABBILDUNG 4.19: XP-Spektren des  $Si(2p)$ -Niveaus einer anfänglich mit mehreren  $C_{60}$ -Lagen bedeckten  $Si(111)-7\times 7$ -Oberfläche nach Anlassen bei  $1000^\circ C$  und nochmaligem Aufbringen von 3 ML  $C_{60}$  bei Zimmertemperatur mit darauf folgendem Anlassen bei  $1000^\circ C$ .

dingpartner nicht ausgetauscht, sondern lediglich die Geometrie der Bindungen geändert. Hierbei ist keine signifikante Verschiebung des Rumpfniveaus zu erwarten, da beispielsweise in Graphit die Bindungsenergie der  $C(1s)$ -Elektronen  $284,5\text{ eV}$  [Par91] beträgt.

Die  $SiC$ -Komponente bei  $282,9\text{ eV}$  besagt lediglich, daß die  $C$ -Atome vierfach an  $Si$ -Atome gebunden sind. Um die Stöchiometrie der  $C$ -haltigen Schicht zu klären, muß zusätzlich ein  $Si$ -Rumpfniveau analysiert werden. In Abbildung 4.19 sind zwei  $Si(2p)$ -Linien aufgetragen, wovon die obere zur untersten aus Abbildung 4.18 gehört. Diese  $Si(2p)$ -Linie ist zu höheren Bindungsenergien stark verbreitert und kann nicht wie bei reinen Oberflächen aus den zwei Spin-Bahn-aufgespaltenen VOIGT-Profilen zusammengesetzt werden (vgl. Abbildung 4.4 auf Seite 52). Hierzu sind zwei weitere chemisch verschobene Komponenten erforderlich. Die punktierten Linien in Abbildung 4.19 stellen jeweils die Summe aus  $Si(2p_{1/2})$ - und  $Si(2p_{3/2})$ -Linie für die einzelnen chemischen Komponenten des  $Si$  dar. Da die Bindungsenergie von  $Si(2p)$ -Elektronen im  $SiC$   $1,4\text{ eV}$  größer als



im Si ist [Jan96], wurde eine Komponente (III) bei dieser Energie festgehalten. Die Energieverschiebung der weiteren Komponente (II) bezüglich der Hauptlinie (I) wurde aus Anpassung mittels Fehlerquadratminimierung zu  $1,0 \pm 0,1$  eV bestimmt. Linie II repräsentiert solche Si-Atome, die weniger als vier, Linie III solche Si-Atome, die vier Si-C-Bindungen eingegangen sind.

Die Intensitäten der chemisch verschobenen Komponenten II und III betragen im oberen Spektrum 25% bzw. 2,5% der Hauptlinie. Nach einmaligem Anlassen bei  $1000^\circ\text{C}$  scheint die Ausbeute an SiC sehr gering zu sein, da der überwiegende Teil der C-Atome in geringerer als der stöchiometrischen Konzentration ins Si eingebaut ist. Um die Ausbeute an SiC zu steigern, wurden erneut 3 ML  $\text{C}_{60}$  aufgebracht und wiederum bei  $1000^\circ\text{C}$  angelassen. Hiernach wächst die SiC-Komponente auf 37% der Hauptlinie, wobei die absolute Intensität der Komponente II nahezu gleich bleibt. Vernachlässigt man diese, um die obere Grenze der Dicke einer als homogen angenommenen SiC-Schicht abzuschätzen, so ergibt sich eine Schichtdicke von etwa 1,3 nm. Da hier insgesamt eine 1,6 nm dicke  $\text{C}_{60}$ -Schicht — betrachtet man nur den Anteil  $\text{C}_{60}$ , der nicht molekular desorbiert — aufgebracht wurde, scheint auch unter Berücksichtigung von Linie II etwa die Hälfte der C-Atome zu desorbieren. Weiterhin wurde mit LEED eine sehr unscharfe und kontrastarme  $7 \times 7$ -Struktur beobachtet, welche anzeigt, daß sich keine homogene SiC-Schicht sondern kleine SiC-Cluster bzw. -Körner bilden. Das nachträgliche Anlassen bei Zimmertemperatur aufgebrachtener  $\text{C}_{60}$ -Filme ist keine effiziente Methode für das SiC-Wachstum auf Si-Oberflächen, da aus den vorgestellten AES- und XPS-Untersuchungen hervorgeht, daß ein Großteil der C-Atome desorbiert.

### 4.3.2 Messungen an $\text{C}_{60}$ auf Si(111):H- $1 \times 1$ -Oberflächen

Abbildung 4.20 stellt die Desorptionskinetik von  $\text{C}_{60}$  auf Si(111):H- $1 \times 1$ -Oberflächen dar. Qualitativ zeigt sich der gleiche Verlauf wie bei Si(111)- $7 \times 7$ -Oberflächen. Zwei bedeutende Unterschiede im Desorptionsverhalten sind zu beobachten: Erstens ist die gesamte Meßkurve bei der H- $1 \times 1$ -Oberfläche um etwa 70 K zu niedrigeren Temperaturen verschoben, und zweitens sind die C/Si-Intensitätsverhältnisse generell nur halb so groß. Die Verschiebung wird einerseits durch den Fehler in der Temperaturkalibrierung von  $\pm 30^\circ\text{C}$  verursacht, jedoch wäre es möglich, daß verbunden mit einer größeren Oberfläche bei den  $\text{C}_{60}$ -Inseln auf der Si(111):H- $1 \times 1$ -Oberfläche im Gegensatz zu den glatten Schichten auf

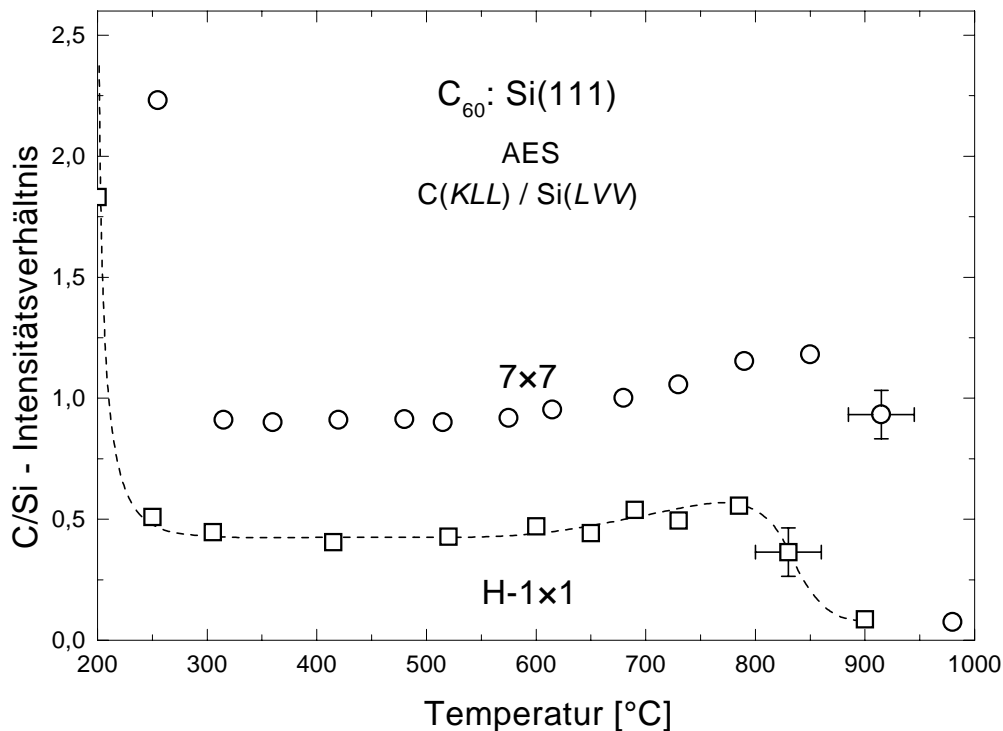


ABBILDUNG 4.20: AUGER-Intensitätsverhältnisse  $C(KLL)/\text{Si}(LVV)$  einer anfänglich mit nominell mehreren Monolagen  $C_{60}$  bedeckten  $\text{Si}(111):H-1 \times 1$ -Oberfläche in Abhängigkeit der Anlaßtemperatur. Die gestrichelte Linie gibt schematisch den Verlauf der Datenpunkte wieder.

$\text{Si}(111)-7 \times 7$ -Oberflächen  $C_{60}$  leichter desorbiert. Im Temperaturbereich von 300 bis  $550^\circ\text{C}$  kann anhand des  $C/\text{Si}$ -Verhältnisses auf eine Restbedeckung von etwa 0,6 ML geschlossen werden. LEED-Untersuchungen zeigen anfänglich ein recht klares  $1 \times 1$ -Beugungsmuster des Substrates, welches nach Anlassen bei mehr als  $550^\circ\text{C}$  unscharf wird. Dies kann durch die Desorption des H von den Bereichen der Oberfläche, die nicht mit  $C_{60}$  bedeckt sind, erklärt werden.

Die hier vorgestellten Ergebnisse werden in Abschnitt 4.3.4 diskutiert.

### 4.3.3 Messungen an $C_{60}$ auf $\text{Si}(111):\text{Ag}-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Oberflächen

Entspricht das Wachstumsverhalten von  $C_{60}$  auf  $\text{Si}(111):\text{Ag}-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Oberflächen dem auf  $\text{Si}(111)-7 \times 7$ -Oberflächen, so sind beim Desorptionsverhalten eher Parallelen zu den H-terminierten Oberflächen zu erkennen. Abbildung 4.21

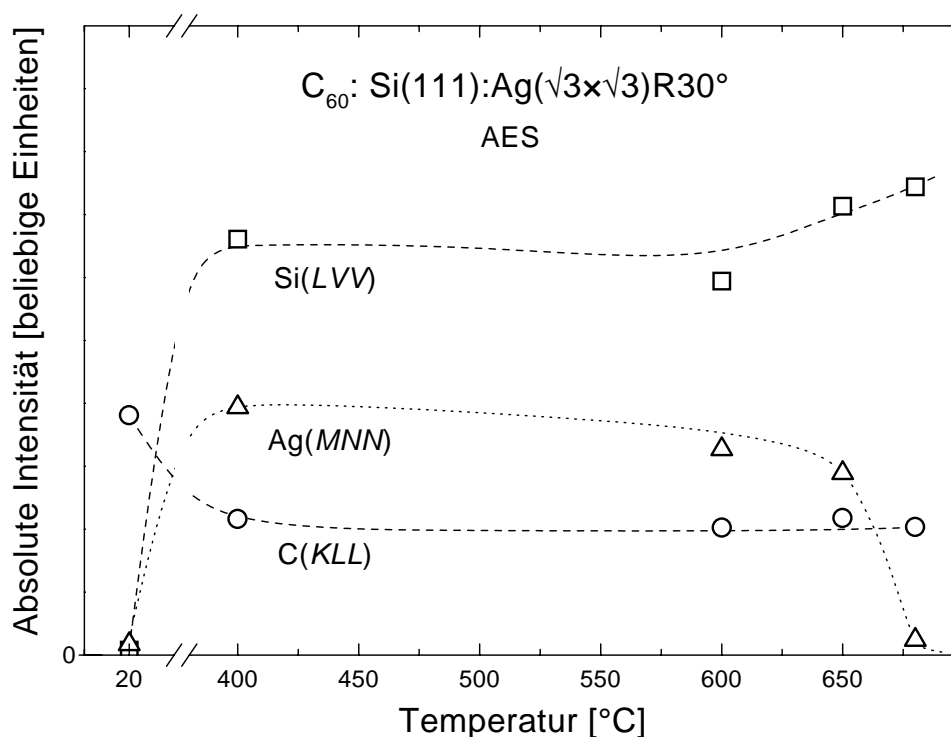


ABBILDUNG 4.21: AUGER-Intensitäten Si(LVV), C(KLL) und Ag(MNN) einer anfänglich mit mehreren Monolagen  $C_{60}$  bedeckten Si(111):Ag- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ R30°-Oberfläche in Abhängigkeit der Anlaßtemperatur. Die gestrichelten Linien geben schematisch die Verläufe der Datenpunkte wieder.

zeigt hierzu die absoluten Intensitäten der Si(LVV)-, C(KLL)- und Ag(MNN)-Übergänge in Abhängigkeit der Temperatur, da diese für den Fall dreier beteiligter chemischer Elemente aussagekräftiger sind. Im Gegensatz zu den Si(111):H- $1\times 1$ -Oberflächen kann nun auch die Desorption der die Oberfläche terminierenden Ag-Lage mit AES spektroskopiert werden.

Nach Anlassen bei 400°C stellt sich ein Ag/Si-Verhältnis ein, welches der reinen Si(111):Ag- $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ R30°-Oberfläche entspricht. Mit LEED wird das  $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$ R30°-Muster eben dieser Oberfläche beobachtet. Das gemessene Intensitätsverhältnis von C/Si = 0,3 entspricht einer Bedeckung von weniger als 1/2 ML  $C_{60}$  und deutet darauf hin, daß das Beugungsmuster unbedeckten Bereichen der Oberfläche entstammt. Weiteres Anlassen führt zuerst zu keiner bedeutenden Veränderung der AES-Intensitäten, bis bei etwa 650°C Ag desorbiert. Hiernach zeigt der LEED-Schirm ein kontrastarmes  $1\times 1$ -Muster.

### 4.3.4 Diskussion des Desorptionsverhaltens

Die Untersuchungen zur Desorption haben gezeigt, daß  $C_{60}$ -Schichten, die nicht direkt auf der Oberfläche adsorbiert sind, unterhalb von  $300^\circ\text{C}$  desorbieren. Hier stellt sich bei  $Si(111)\text{-}7\times 7$ -Oberflächen eine Bedeckung von 1 ML  $C_{60}$  ein, bei  $Si(111)\text{:H-}1\times 1$ -Oberflächen liegt die Restbedeckung weit unter einer Monolage. Da anhand der Wachstumsuntersuchungen auf VAN DER WAALS-Wechselwirkung zwischen  $C_{60}$  und H-terminierten Oberflächen geschlossen wurde, verwundert es, daß  $C_{60}$  von  $Si(111)\text{:H-}1\times 1$ -Oberflächen nicht vollständig desorbiert. Die qualitativ gleichen C/Si-Intensitätsverläufe der  $Si(111)\text{-}7\times 7$ - und der  $Si(111)\text{:H-}1\times 1$ -Oberflächen deuten darauf hin, daß physisorbierte Moleküle in den chemisch gebundenen Zustand übertreten. Hierzu müßte eine Austauschreaktion stattfinden, bei der H desorbiert und  $C_{60}$  an den entstehenden *dangling bonds* bindet. Dieser Prozeß ist aufgrund der höheren Bindungsenthalpie der C-Si-Bindungen von  $451,6\text{ kJ/mol}$  verglichen mit der Bindungsenthalpie der H-Si-Bindungen von  $299,2\text{ kJ/mol}$  [CRC95] energetisch günstig. Da H nicht mit AES detektiert werden kann, kann die Austauschreaktion mit AES nicht nachgewiesen werden. In Abschnitt 4.4.2 werden zu diesem Thema UPS-Messungen vorgestellt.

Auf  $Si(111)\text{:Ag-}(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Oberflächen findet eine Austauschreaktion statt, die aufgrund der im Vergleich zur C-Si-Bindung niedrigen Bindungsenthalpie der Ag-Si-Bindungen von  $177,8\text{ kJ/mol}$  [CRC95] ebenfalls energetisch günstig ist. Die Desorption des Ag setzt in diesem Fall bei der gleichen Temperatur ein wie die Desorption des Ag von reinen Si-Oberflächen<sup>3</sup>.

Ein Ziel der Untersuchungen mit den Ag-terminierten Oberflächen war es, eine zweite Methode zur Präparation von  $Si(111)$ -Oberflächen, die mit genau 1 ML  $C_{60}$  bedeckt sind, zu entwickeln. Eine Methode hierfür ist das Anlassen  $C_{60}$ -bedeckter  $Si(111)\text{-}7\times 7$ -Oberflächen bei  $400^\circ\text{C}$ . Durch Desorption des Ag bei  $C_{60}$ -bedeckten  $Ag\text{-}(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Oberflächen sollte nach LE LAY *et al.* [Lay97] ebenso eine fest gebundene Monolage  $C_{60}$  auf  $Si(111)$  hergestellt werden können, wobei die Grenzfläche hierbei nicht  $7\times 7$ -rekonstruiert wäre. Meine AES-Untersuchungen zeigen dagegen, daß die Bedeckung solcher Flächen weit unter einer Monolage liegt. Diese Ergebnisse stimmen mit STM-Untersuchungen überein, denen zufolge Anlassen von  $C_{60}$  auf  $Si(111)\text{:Ag-}(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Oberflächen bei  $260^\circ\text{C}$  zur Anlagerung von  $C_{60}$  an Stufen und Defekten als auch einer Absenkung der Bedeckung weit unter eine Monolage führt [Upw97]. Diese Beobachtung deutet auf

---

<sup>3</sup>Eigene Messungen bzw. Erfahrungen, die bei der Präparation der  $Ag\text{-}(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Oberflächen gesammelt wurden.

unterschiedliche Wechselwirkungsmechanismen der Si(111):Ag- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - und Si(111)- $7 \times 7$ -Oberflächen mit  $C_{60}$ . Mit den niedrigen Restbedeckungen ähnelt sich das Desorptionsverhalten von  $C_{60}$  auf Si(111):Ag- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ - und auf Si(111):H- $1 \times 1$ -Oberflächen, was aufgrund der an beiden Oberflächen nicht vorhandenen unabgesättigten Bindungen erwartet wurde.

Abschließend möchte ich das Verhalten von  $C_{60}$ -Schichten auf Si(111)- $7 \times 7$ -Oberflächen, welches ebenfalls charakteristisch für Si(111):H- $1 \times 1$ -Oberflächen ist, in fünf Temperaturbereiche unterteilen und diese im Hinblick auf die Literatur diskutieren:

- Unterhalb von  $250^\circ\text{C}$  sind mehrere Lagen dicke  $C_{60}$ -Filme stabil.
- Zwischen  $250$  und  $300^\circ\text{C}$  desorbieren die oberen  $C_{60}$ -Lagen.
- Eine Monolage  $C_{60}$  ist im Temperaturintervall von  $300$  bis  $550^\circ\text{C}$  auf der Oberfläche stabil. Diese  $C_{60}$ -Lage entspricht der am besten definierten  $C_{60}$ -terminierten Si(111)- $7 \times 7$ -Oberfläche, da die resultierende Bedeckung von 1 ML bei ausreichender Anfangsbedeckung ( $>2$  ML) nicht von dieser abhängt. Im folgenden werden solche Schichten als *thermisch erzeugte*  $C_{60}$ -Monolagen bezeichnet, welche auch bei den in Kapitel 5 beschriebenen Untersuchungen zur  $C_{60}$ -Dotierung von Metall-Si-Kontakten benutzt werden.

Die Sättigung der Desorption von  $C_{60}$  auf Si(111)-Oberflächen bei 1 ML wurde erstmalig von BALOOCH und HAMZA [BaH93] beobachtet. Mit Hilfe von STM-Untersuchungen konnte diese Bedeckung bestätigt und die Passivierung der Si-Oberflächen mit  $C_{60}$  gezeigt werden [Dun96a, Dun96b]. Hiernach entspricht die Anordnung der Moleküle der in Abbildung 4.15 auf Seite 69 vorgestellten Geometrie mit um  $22^\circ$  gegeneinander gedrehten Domänen [Dun96a]. Die gleiche Anordnung der Moleküle vor und nach Anlassen stimmt mit den Beugungsmustern überein, die mit LEED sowohl an einer 3 ML  $C_{60}$ -Schicht direkt nach dem Aufbringen als auch nach Anlassen und erneutem Aufbringen von 2 ML  $C_{60}$  beobachtet wurden.

HREELS-Untersuchungen geben Hinweise auf die Ausprägung einer stärkeren  $C_{60}$ -Si-Bindung durch Anlassen bei  $400^\circ\text{C}$  [Sut97, Skm98a]. Aus den bisher vorgestellten, eigenen Untersuchungen kann hierüber keine Aussage getroffen werden. Die Tatsache, daß die Moleküle zerfallen, bevor sie desorbieren, spricht jedoch für eine sehr starke Wechselwirkung mit der Oberfläche. Ob diese schon vor oder erst nach dem Anlassen existiert, wird in Abschnitt 4.4 diskutiert werden.

- Der Anstieg im C/Si-Verhältnis ab etwa  $600^\circ\text{C}$  deutet auf eine Veränderung der Moleküle. C/Si ist bei einer Temperatur von  $800^\circ\text{C}$  maximal, wobei nur ein geringer Anteil der C-Atome im Si gelöst ist, wie die C(1s)-Spektren zeigen. STM-Untersuchungen [BaH93] konnten bei  $750^\circ\text{C}$  ein Aufbrechen des molekularen Gerüsts und eine Verformung zu offenen, kelchförmigen Strukturen beobachten. Durch eine stärkere Benetzung der Oberfläche mit diesen Molekül-Fragmenten wird das Si-Signal gedämpft. Eine Öffnung der Molekülstruktur kann eine Verringerung der Krümmung der C-Ebenen bedeuten. Das heißt, die Bindungskonfiguration würde sich vom  $C_{60}$  hin zu einer Graphit-ähnlichen Struktur ändern, und erklärt, warum in den C(1s)-Spektren weiterhin die ursprüngliche Hauptlinie beobachtet wird. Neben diesen Ergebnissen, die gut mit meinen Resultaten übereinstimmen, zeigten weitere STM-Untersuchungen das Zusammenwachsen der Moleküle zu dreidimensionalen Inseln [Hu96, Sut96b] und die Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen  $C_{60}$ -Molekülen [Skm98a]. Diese stehen im Kontrast zu den hier vorgestellten Ergebnissen, da Inselbildung zu unbedeckten Bereichen der Si-Oberfläche führen und die Si(LVV)-Intensität steigern würde.

- Oberhalb von  $850^\circ\text{C}$  zerfällt  $C_{60}$ , wobei ein Teil der C-Atome desorbiert, und der andere karbidisch ins Si eingebaut wird. Übereinstimmend mit meinen Ergebnissen wurde ein nicht zu reduzierender Restkohlenstoff mit  $C/Si \approx 10\%$  [BaH93] und eine  $7 \times 7$ -Struktur zwischen SiC-Inseln berichtet [Pas98]. Die typische Größe solcher SiC-Körner lag bei  $2-3 \times 10 \times 10-35 \text{ nm}^3$ . Mit XPS-Messungen konnte ich zeigen, daß das Anlassen  $C_{60}$ -bedeckter Si-Oberflächen sich nicht gut zur Herstellung von SiC eignet, da die Ausbeute sehr gering ist.

In Richtung des SiC-Wachstums wurden jedoch viele Anstrengungen unternommen, wobei der Aufdampf-Anlaß-Prozeß bis zu 30 mal durchgeführt wurde, um anschließend mit LEED das  $1 \times 1$ -Beugungsmuster der 3C-SiC(111)-Oberfläche zu beobachten [Skm98a]. Eine leichte Verbesserung demgegenüber stellt das Erwärmen einer Si/ $C_{60}$ /Si-Sandwichstruktur dar, die die Desorption der C-Atome und somit den  $C_{60}$ -Verbrauch einschränkt [Moo97]. 3C-SiC-Filme können mit  $C_{60}$  hergestellt werden, indem man Si(111)-Oberflächen im  $C_{60}$ -Molekülstrahl bzw. in einem  $C_{60}$ - und einem Si-Strahl auf  $850^\circ\text{C}$  erhitzt [HaB94, Lev98].

## 4.4 Elektronische Struktur

Im folgenden Abschnitt möchte ich die Ergebnisse der Photoemissionsuntersuchungen mit ultravioletter und Röntgenstrahlung vorstellen, die bezüglich der  $C_{60}$ -Si-Wechselwirkung bei Zimmertemperatur und nach Anlassen bei  $400^\circ\text{C}$  wichtige Schlußfolgerungen zulassen. Mit XPS werden über Position und Form der Rumpfniveaulinien Änderungen der Bandverbiegung und/oder das Auftreten chemischer Reaktionen überprüft. UPS bildet unter Berücksichtigung experimenteller Details die besetzten  $\sigma$ - und  $\pi$ -Zustände des  $C_{60}$  ab und kann den Einfluß der Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung auf diese Zustände zeigen. Des weiteren kann aus der Kombination beider Methoden die Valenzbanddiskontinuität an der  $C_{60}/\text{Si}(111)\text{-}7\times 7$ -Grenzfläche bestimmt werden.

### 4.4.1 Messungen an $C_{60}$ auf $\text{Si}(111)\text{-}7\times 7$ -Oberflächen

Abbildung 4.22 zeigt XP-Spektren der  $\text{Si}(2p)$ - und  $\text{C}(1s)$ -Niveaus einer  $\text{Si}(111)\text{-}7\times 7$ -Oberfläche mit verschiedenen  $C_{60}$ -Bedeckungen. Die Intensität der wegen Spin-Bahn-Aufspaltung asymmetrischen  $\text{Si}(2p)$ -Linie nimmt mit zunehmender Bedeckung ab, während die der  $\text{C}(1s)$ -Linie steigt. Energetische Positionen und Linienbreiten wurden durch die Anpassung von VOIGT-Profilen an die experimentellen Daten überprüft. Beide Niveaus ändern ihre Bindungsenergien von  $99,25 \pm 0,05$  eV und  $284,6 \pm 0,05$  eV im Rahmen der Meßgenauigkeit nicht. Die Linienbreiten der einzelnen  $\text{Si}(2p_{1/2})$ - und  $\text{Si}(2p_{3/2})$ -Komponenten betragen unabhängig von der Bedeckung  $0,95 \pm 0,05$  eV. Dies zeigt eindeutig, daß bei Zimmertemperatur keine chemische Reaktion zwischen Substrat und  $C_{60}$  auftritt. Aus der unveränderten Bindungsenergie der  $\text{Si}(2p)$ -Elektronen kann darauf geschlossen werden, daß die Bandverbiegung des Substrats von der Adsorption der  $C_{60}$ -Moleküle unbeeinflusst ist. Diese wird bei reinen  $\text{Si}(111)\text{-}7\times 7$ -Oberflächen durch die Adatom-*dangling bonds* hervorgerufen, welche ein *Pinning* des FERMI-Niveaus bewirken. Die  $7\times 7$ -Rekonstruktion bleibt unter  $C_{60}$ -Schichten erhalten [Hon92] und die unveränderte Bandverbiegung deutet darauf hin, daß zumindest ein Teil der Adatom-*db* nicht abgesättigt wird.

Bei der  $\text{C}(1s)$ -Linie sinkt die Linienbreite der Hauptlinie (1) von anfänglich  $1,15 \pm 0,1$  eV innerhalb der Adsorption der ersten 2 bis 3 ML auf  $1,00 \pm 0,05$  eV. Dieser Wert bleibt auch bei weiteren Angeboten konstant. Ursache der Veränderung der  $\text{C}(1s)$ -Linienbreite kann hierbei entweder der Übergang von einzelnen adsorbierten Molekülen zum  $C_{60}$ -Festkörper oder die Adsorbat-Substrat-

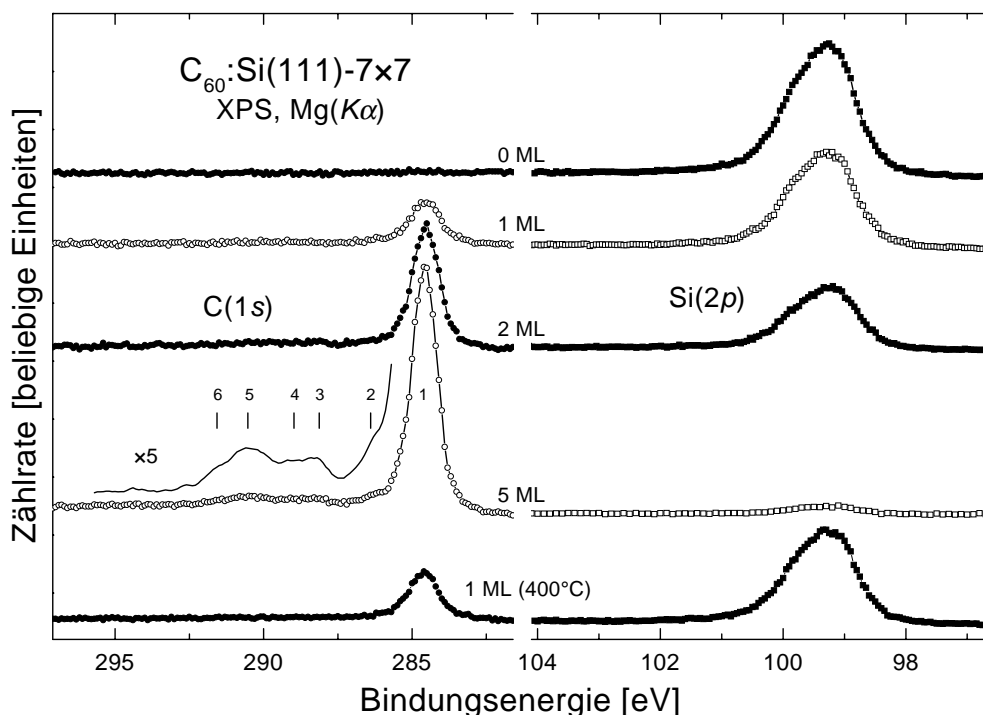


ABBILDUNG 4.22:

XP-Spektren von  $Si(111)-7 \times 7$ -Oberflächen mit verschiedenen  $C_{60}$ -Bedeckungen.

Wechselwirkung sein. Die Änderung der Linienbreite ist jedoch sehr gering und es zeigt sich keine Asymmetrie der  $C(1s)$ -Linie, die auf eine chemisch verschobene Komponente weisen würde.

Die unteren Spektren wurden an einer  $Si(111)-7 \times 7$ -Oberfläche aufgenommen, welche mit einer thermisch erzeugten  $C_{60}$ -Monolage bedeckt war. Auch hier zeigt sich keine Änderung weder der Bindungsenergien der Niveaus noch der Linienbreiten. Die Bandverbiegung der  $Si(111)-7 \times 7$ -Oberfläche bleibt demnach auch unter thermisch erzeugten  $C_{60}$ -Lagen erhalten.

Die durchgezogene Linie oberhalb der  $C(1s)$ -Linie, welche bei einer Bedeckung von 5 ML aufgenommen wurde, stellt eine fünffache Vergrößerung des darunterliegenden Spektrums nach numerischer Glättung durch Mittelung benachbarter Werte dar. An den mit (2) bis (6) markierten Positionen sind sogenannte *shakeup*-Strukturen zu beobachten. Diese werden dadurch hervorgerufen, daß emittierte Elektronen  $\pi-\pi^*$ -Übergänge angeregt und hierdurch einen Verlust an kinetischer Energie erlitten haben. Die Struktur (2) entspricht, da sie die geringste Energieverschiebung bezüglich der Hauptlinie (1) aufweist, Übergängen zwischen



Zuständen, die sich vom HOMO und LUMO des Moleküls ableiten. Unter Vernachlässigung von Korrelationseffekten kann somit die Bandlücke des  $C_{60}$  mit  $W_g^{C_{60}} = 1,8 \pm 0,1$  eV abgeschätzt werden. WEAVER *et al.* [Wea91] konnten mit besserer Energieauflösung die Struktur (2) als eigenständige Linie auflösen und geben eine Energieverschiebung von 1,9 eV an.

Mit dem CMA aufgenommene UP-Spektren einer  $C_{60}$ :Si(111)-7  $\times$  7-Angebotsreihe zeigt Abbildung 4.23. Die Zahlen am rechten Rand geben zum darunterliegenden Spektrum die Schichtdicke in Monolagen an. Das oberste Spektrum entspricht  $C_{60}$ -Volumenmaterial, da die Informationstiefe klein gegen die Schichtdicke von etwa 7,5 nm ist. Den Strukturen sind Bezeichnungen [Tro92] zugeordnet, wobei die Markierungen jeweils Beiträge verschiedener Niveaus andeuten. Die mit  $\pi_4$  und  $\pi_5-h_u$  bezeichneten Strukturen repräsentieren Zustände reinen  $\pi$ -artigen Charakters, deren Termschema in Abbildung 2.3 auf Seite 10 vorgestellt wurde. Da  $\pi_5-h_u$  sich vom HOMO des  $C_{60}$ -Moleküls ableitet, wird es im folgenden auch kurz HOMO genannt. Die weiteren Strukturen A – C entstehen durch Überlagerung von  $\pi$ - und  $\sigma$ -Zuständen. Bei noch höheren Bindungsenergien besitzen die Niveaus rein  $\sigma$ -artigen Charakter.

Das Spektrum der reinen Si(111)-7 $\times$ 7-Oberfläche ist in Abbildung 4.23 fünffach vergrößert dargestellt. Das bedeutet, daß die Intensität der Substratstrukturen klein gegen die des  $C_{60}$  ist, und diese somit schon nach der Adsorption von nur 0,25 ML nicht mehr nachverfolgt werden können. Nahe dem FERMI-Niveau liegt dies an der schlechten Energieauflösung des CMA.

In den Spektren zeigt sich keine Struktur oberhalb des HOMO-Niveaus, welche beobachtet würde, wenn Elektronen vom Si ins  $C_{60}$  transferiert und somit das LUMO des  $C_{60}$  auffüllen würden. Im Gegensatz dazu zeigt sich in den Spektren bei Bedeckungen unterhalb von 1 ML eine Verbreiterung der beiden höchsten Niveaus, die bei höheren Bedeckungen nicht zu beobachten ist. Um genaueren Aufschluß hierüber zu erhalten, wurden diese Messungen mit dem hemisphärischen Analysator (HSA) wiederholt. Solche Spektren sind in Abbildung 4.24 aufgetragen, wobei sie auf die Intensität der HOMO-Struktur normiert wurden. Mit der verbesserten Energieauflösung zeigt sich, daß eben diese Struktur unterhalb von 1 ML in zwei Niveaus aufspaltet, die ich im folgenden HOMO\* und HOMO nennen werde. Intensitäten und Bindungsenergien dieser Strukturen wurden durch die Anpassung von VOIGT-Profilen an die experimentellen Daten bestimmt, wobei als einfachste Näherung ein linearer Untergrund angenommen wurde, und für die Profile selbst alle Parameter variabel waren. Die Bindungsenergien der beiden Niveaus betragen  $2,35 \pm 0,05$  eV und  $1,85 \pm 0,05$  eV und bleiben, wie die

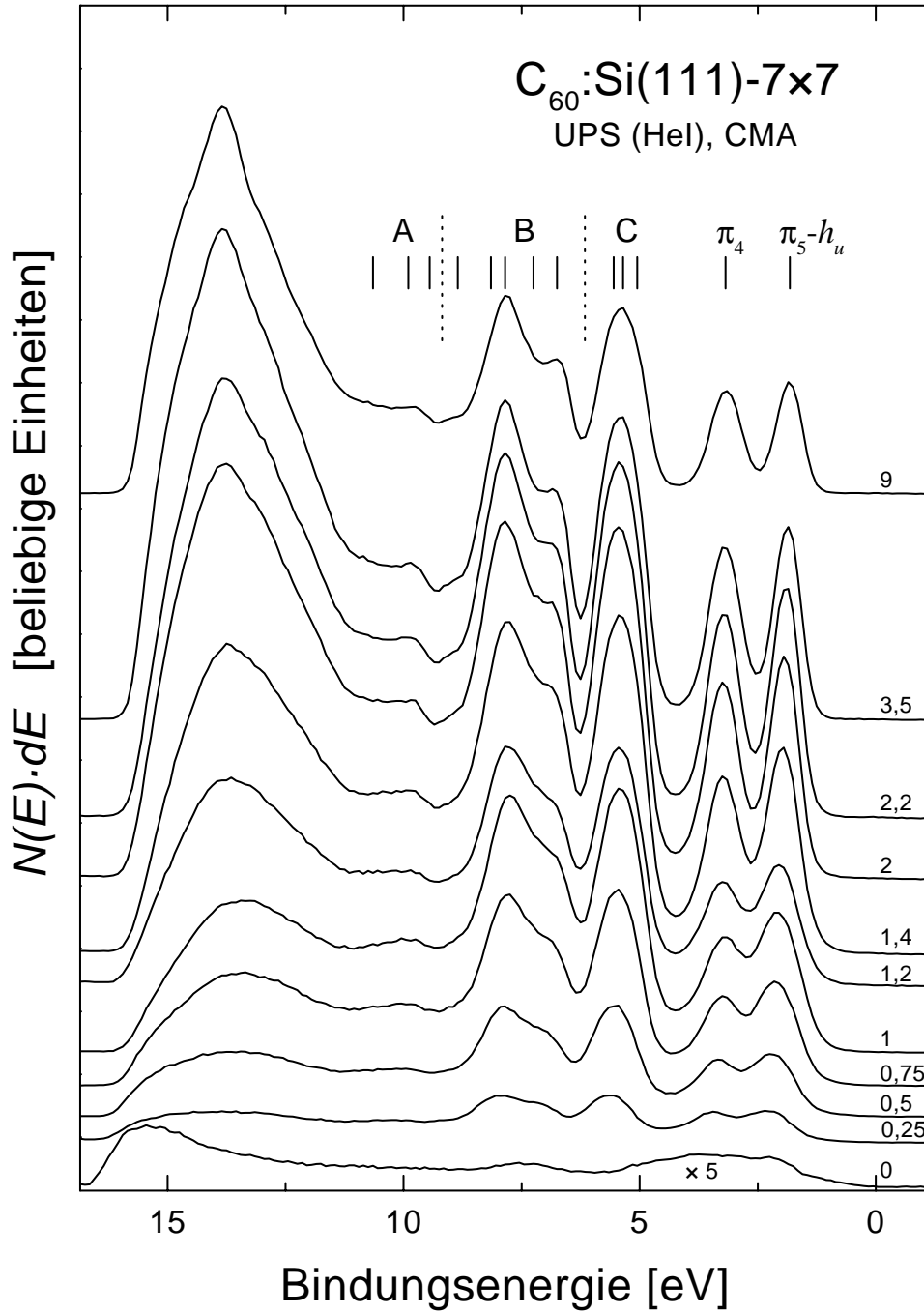


ABBILDUNG 4.23: UP-Spektren von  $Si(111)-7\times 7$ -Oberflächen nach  $C_{60}$ -Angeboten aufgenommen mit dem CMA. Am rechten Rand sind die nominellen Schichtdicken in Monolagen zum darunterliegenden Spektrum angegeben.

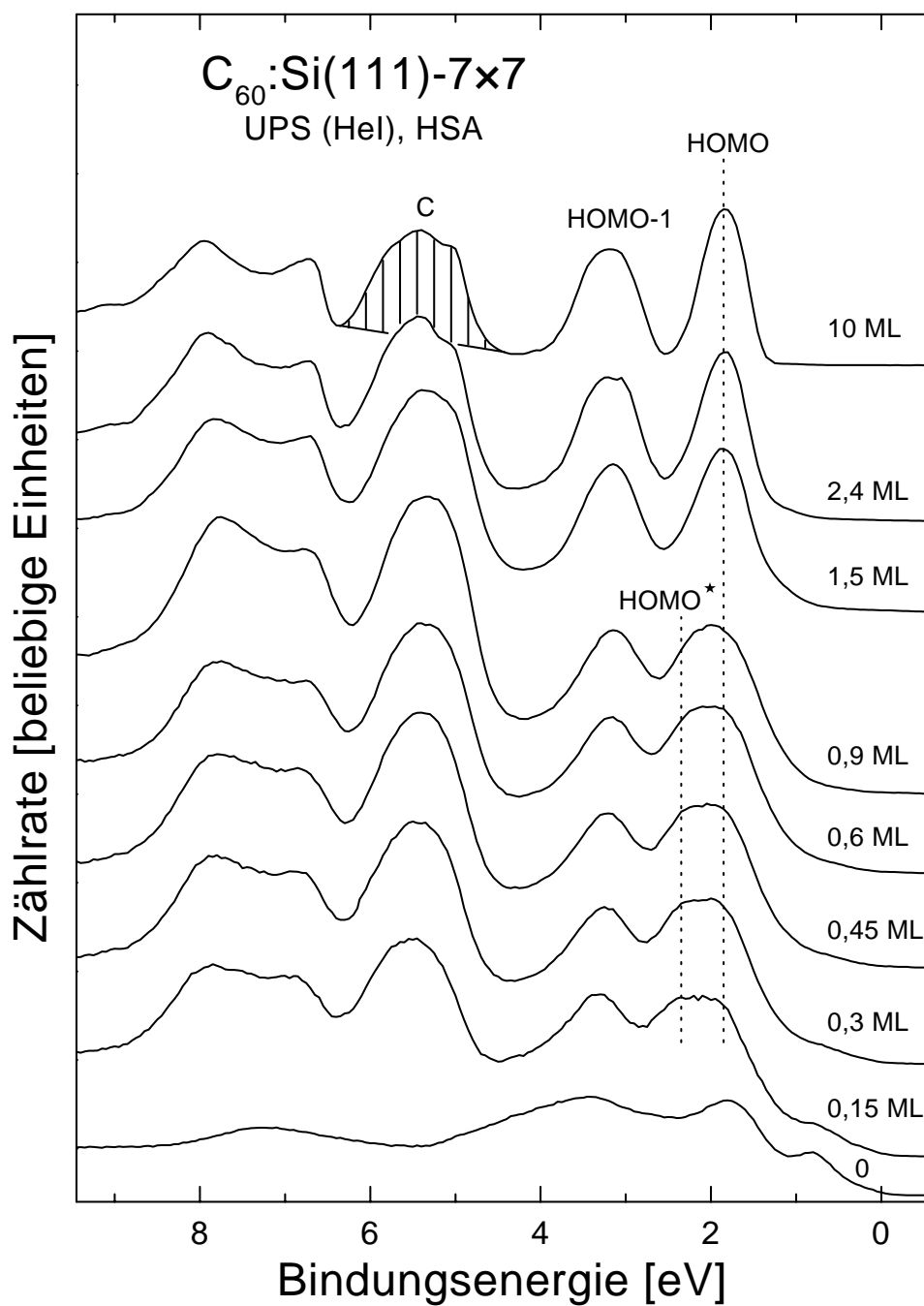


ABBILDUNG 4.24:

UP-Spektren von  $C_{60}$ -bedeckten  $Si(111)-7 \times 7$ -Oberflächen aufgenommen mit dem HSA. Die Bedeutung der Struktur C, sowie der schraffierten Fläche, wird später erläutert.

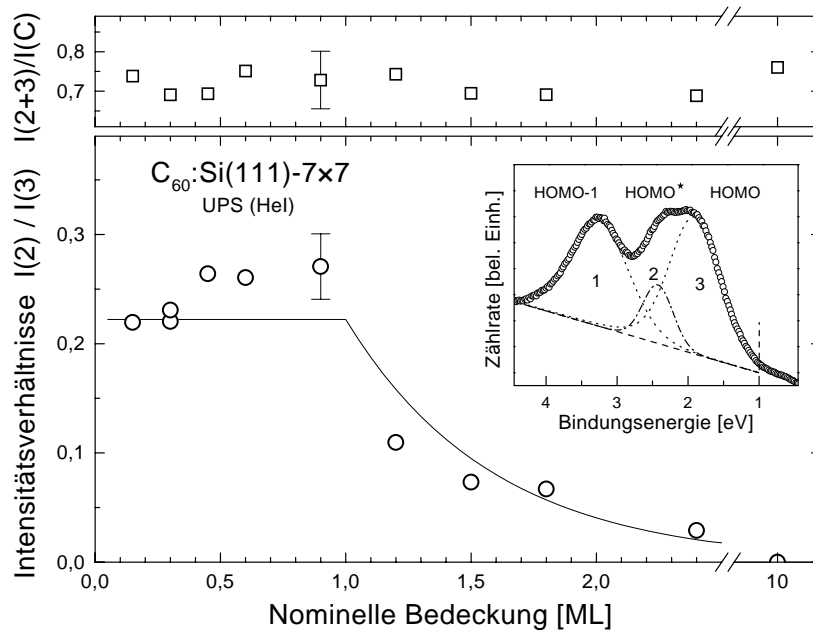


ABBILDUNG 4.25: Intensitätsverhältnisse von HOMO\* zu HOMO aus Abbildung 4.24. Das Teilbild veranschaulicht die zur Bestimmung der Intensitäten verwendete Anpaß-Prozedur mit VOIGT-Profilen und linearem Untergrund. Zu niedrigen Bindungsenergien wurde der anzupassende Bereich an der Stelle, die durch eine vertikale Linie markiert ist, begrenzt. Hier kommt Emission aus dem Substrat zu tragen. Zudem ist im oberen Teilbild die Summe der Intensitäten  $I_2 + I_3$  normiert auf die jeweilige Fläche unter der Struktur C aus Abbildung 4.24 eingefügt.

Bindungsenergien aller Strukturen, im Rahmen der Meßgenauigkeit konstant. In Abbildung 4.25 sind die aus der Zerlegung erhaltenen Intensitätsverhältnisse  $I_2/I_3$  aufgetragen, deren Bedeutung durch das Teilbild erläutert wird. Da der lineare Untergrund eine grobe Abschätzung ist, die nur für kleine Energiebereiche getroffen werden kann, wird im folgenden die Intensität des (HOMO-1)-Niveaus nicht betrachtet. Um zu zeigen, daß die Struktur HOMO\* von den HOMO-Zuständen abspaltet, habe ich die Summen dieser Intensitäten auf die Flächen unter der Struktur C aus Abbildung 4.24 normiert, da diese Struktur sich im Spektrum nicht wie HOMO-1 mit anderen  $C_{60}$ -Linien überschneidet. Das obere Teilbild der Abbildung 4.25 zeigt, daß dieses Intensitätsverhältnis im Rahmen der Meßgenauigkeit über den gesamten Bedeckungsbereich konstant ist. Hieraus kann geschlossen werden, daß die HOMO\*-Zustände den HOMO-Zuständen entstammen.

Die Intensität des Niveaus HOMO\* ist unterhalb von 1 ML nahezu konstant und beträgt 22 – 27% der Intensität des HOMO. Ab 1 ML fällt dieses Verhält-

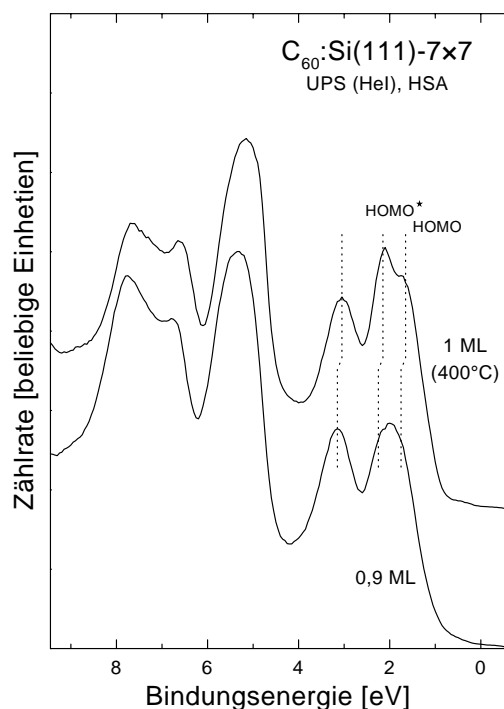


ABBILDUNG 4.26:  
UP-Spektren  $C_{60}$ -bedeckter  $Si(111)-7 \times 7$ -  
Oberflächen vor und nach Anlassen. Die Spek-  
tren wurden auf die maximale Zählrate des  
HOMO normiert.

nis ab und bei genügend hoher Bedeckung verschwindet  $HOMO^*$  komplett. Die durchgezogene Linie zeigt unterhalb von 1 ML ein konstantes Verhältnis von 22,2% an, welches später diskutiert wird. Oberhalb von 1 ML deutet sie eine exponentielle Dämpfung von  $HOMO^*$  an, wobei die Dämpfungslänge etwa 0,5 nm beträgt und mit der Ausdringtiefe in Halbleitern gut übereinstimmt.  $HOMO^*$  kann eindeutig als Eigenschaft der ersten Lage auf Si adsorbierter  $C_{60}$ -Moleküle identifiziert werden und rührt somit von der Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat her.

In Hinblick auf ihre elektronische Struktur habe ich auch thermisch erzeugte  $C_{60}$ -Monolagenfilme auf  $Si(111)-7 \times 7$ -Oberflächen untersucht. Ein UP-Spektrum einer solchen Oberfläche wird in Abbildung 4.26 mit dem Spektrum etwa einer bei Zimmertemperatur aufgebrachtene  $C_{60}$ -Lage verglichen. Neben einer geringen Verschiebung aller Strukturen um 0,1 eV zu niedrigeren Bindungsenergien erkennt man, daß der Zustand  $HOMO^*$  nach dem Anlassen intensitätsstärker ist als zuvor. Anpassen von VOIGT-Profilen führt in diesem Fall zu einer  $HOMO^*$ -Intensität, die  $50 \pm 5\%$  des  $HOMO$ -Signals beträgt, und deutet auf eine stärkere Wechselwirkung der Moleküle mit der Oberfläche nach dem Anlassen bei  $400^\circ C$ .

#### 4.4.2 Messungen an $C_{60}$ auf $Si(111):H-1 \times 1$ -Oberflächen

In Abbildung 4.27 sind UP-Spektren  $C_{60}$ -bedeckter  $Si(111):H-1 \times 1$ -Oberflächen dargestellt. Mit zunehmender Bedeckung wächst die Intensität der  $C_{60}$ -Strukturen, wobei die Bindungsenergien der Niveaus unabhängig von der Bedeckung sind. Schon das zur Bedeckung von 0,3 ML gehörende Spektrum zeigt, daß bei  $Si(111):H-1 \times 1$ -Oberflächen keine Aufspaltung des HOMO-Niveaus zu beobachten ist. Zur Überprüfung der Symmetrie der HOMO-Struktur wurde von diesem Spektrum das der unbedeckten Oberfläche abgezogen. Dies wäre im Fall der  $Si(111):H-1 \times 1$ -Oberflächen auch bei höheren Bedeckungen sinnvoll, da  $C_{60}$  Inseln bildet und somit die Substratmission teilweise ungedämpft bleibt. Dem im Teilbild oben rechts abgebildeten Differenzspektrum habe ich zwei VOIGT-Profile angepaßt. Diese zeigen, daß auch im Submonolagenbereich keine weitere Komponente auftritt, die eine Veränderung der elektronischen Struktur der Moleküle infolge der Wechselwirkung mit der Oberfläche bedeuten würde. In Übereinstimmung mit dieser Interpretation beträgt die Halbwertsbreite der HOMO-Struktur unabhängig von der Bedeckung in allen Spektren  $0,6 \pm 0,02$  eV. Des Weiteren wird auch hier keine Struktur oberhalb des HOMO-Niveaus beobachtet, die auf eine Besetzung der LUMO-Zustände deuten würde.

Das oberste Spektrum in Abbildung 4.27 wurde nach Anlassen einer 10 ML dicken  $C_{60}$ -Schicht auf einer  $Si(111):H-1 \times 1$ -Oberfläche für 10 min bei  $330^\circ C$  aufgenommen. Leider wurde solch ein Spektrum nicht mit dem HSA gemessen, so daß hier ein einzelnes CMA-Spektrum eingefügt werden mußte. Dieses Spektrum zeigt eine sehr starke Verbreiterung der HOMO- bzw. (HOMO-1)-Struktur. Vergleicht man hiermit die mit CMA und HSA an  $C_{60}$ -bedeckten  $Si(111)-7 \times 7$ -Oberflächen aufgenommenen Spektren, so deutet die starke Verbreiterung auf eine intensitätsstarke HOMO\*-Struktur, welche wegen der schlechten Energieauflösung des CMA nicht aufgelöst werden kann. Nach dem Anlassen bei  $330^\circ C$  gibt es somit in den UP-Spektren Anzeichen auf eine Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat, welche vor der Temperaturbehandlung nicht beobachtet werden konnte.

Die Bindungsenergie der HOMO-Struktur von  $C_{60}$  auf  $Si(111):H-1 \times 1$ -Oberflächen beträgt  $2,4 \pm 0,05$  eV, im Gegensatz zu  $1,85 \pm 0,05$  eV bei  $Si(111)-7 \times 7$ -Oberflächen. Dies soll zusammen mit den bedeckungsabhängigen Ionisierungsenergien und Austrittsarbeiten der verschiedenen rekonstruierten Oberflächen in Abschnitt 4.4.7 besprochen werden.

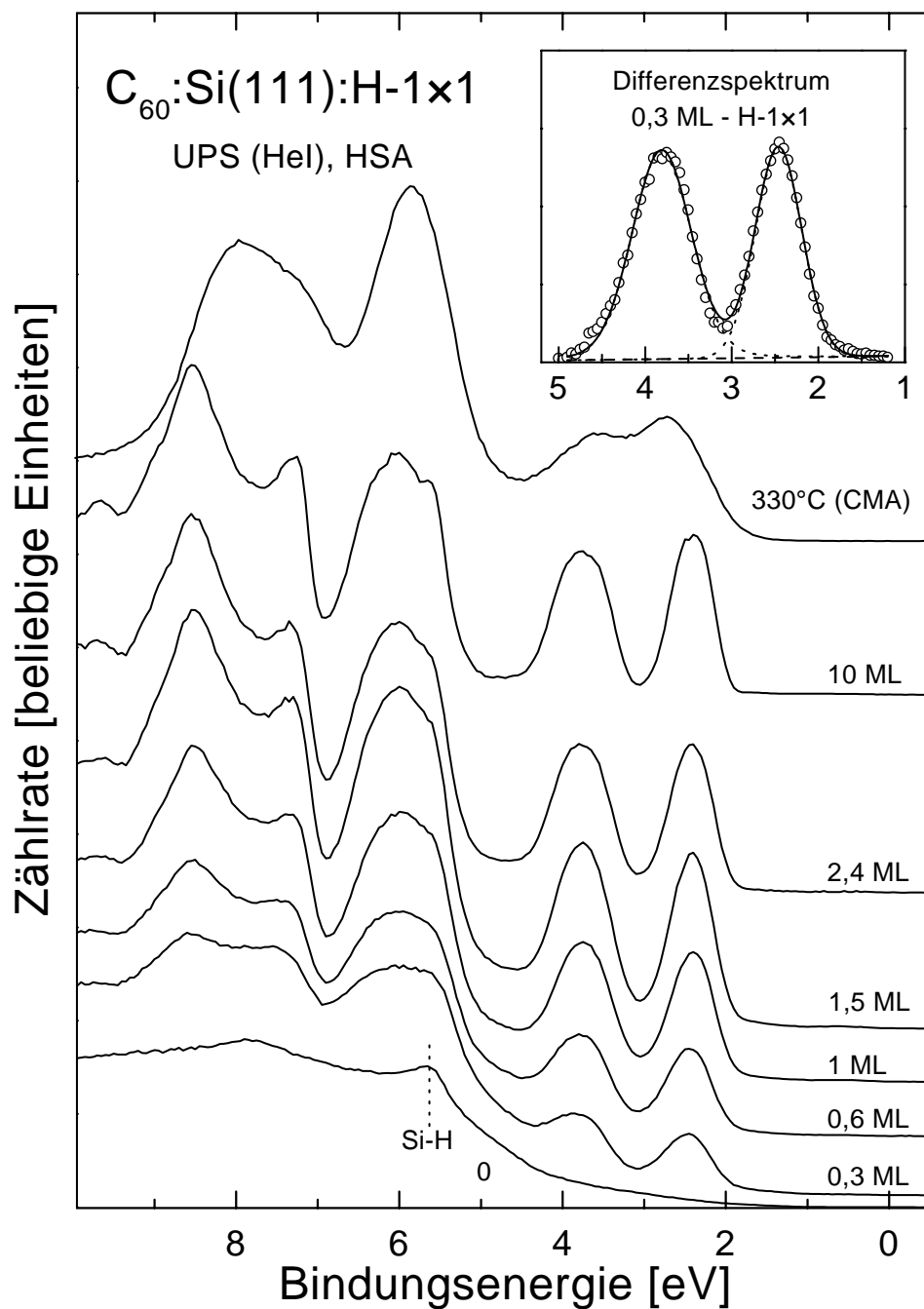


ABBILDUNG 4.27: UP-Spektren von Si(111):H-1×1-Oberflächen nach C<sub>60</sub>-Angeboten aufgenommen mit dem HSA. Das eingefügte Teilbild zeigt die Differenz der untersten beiden Spektren im Bereich der HOMO- und der (HOMO-1)-Struktur. Das oberste Spektrum wurde nach Anlassen einer 10 ML dicken Schicht mit dem CMA aufgenommen.

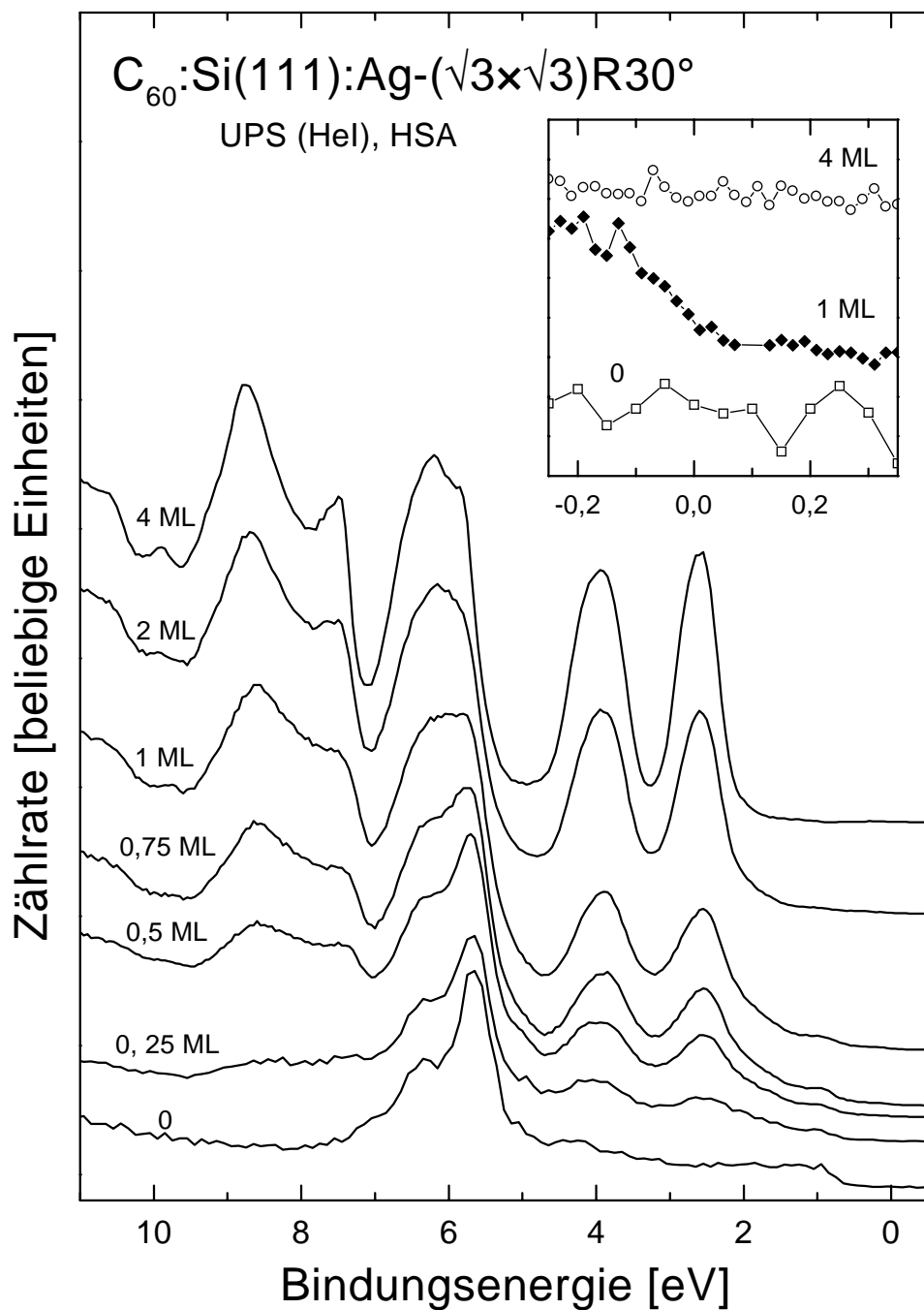


ABBILDUNG 4.28:

UP-Spektren von  $Si(111):Ag-(\sqrt{3}\times\sqrt{3})R30^\circ$ -Oberflächen nach  $C_{60}$ -Angeboten aufgenommen mit dem HSA. Das Teilbild zeigt den Bereich nahe des FERMI-Niveaus.



### 4.4.3 Messungen an $C_{60}$ auf $Si(111):Ag-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Oberflächen

Gestaltet sich das Wachstum von  $C_{60}$  auf  $Si(111):Ag-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Oberflächen wie bei  $Si(111)-7 \times 7$ -Oberflächen, so wurden beim Desorptionsverhalten Parallelen zu  $Si(111):H-(1 \times 1)$ -Oberflächen gefunden. In der Tat ist in den in Abbildung 4.28 dargestellten UP-Spektren von  $C_{60}$  auf einer  $Si(111):Ag-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Oberfläche keine Aufspaltung des HOMO-Niveaus zu beobachten. Hierzu zeigt das eingefügte Teilbild den Bereich nahe des FERMI-Niveaus der Spektren der unbedeckten, mit 1 ML und mit 4 ML  $C_{60}$  bedeckten Fläche. Es zeigt sich sowohl bei der reinen als auch bei der mit 4 ML bedeckten Fläche nur Rauschen. Das Spektrum bei einer Bedeckung von 1 ML dagegen weist, wenn auch nur mit sehr geringer Intensität, Emission bis ans FERMI-Niveau auf.

Weiterhin sind in Abbildung 4.29 XP-Spektren des  $C(1s)$ -Niveaus einer mit 1 ML und 5 ML  $C_{60}$  bedeckten  $Si(111):Ag-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Oberfläche abgebildet. Die durchgezogene Linie, welche über den Datenpunkten des unteren Spektrums liegt, stellt eine Glättung dieses Spektrums dar. Mit Hilfe dieser Glättung kann das untere Spektrum besser mit dem oberen verglichen werden. Hierzu wurde die

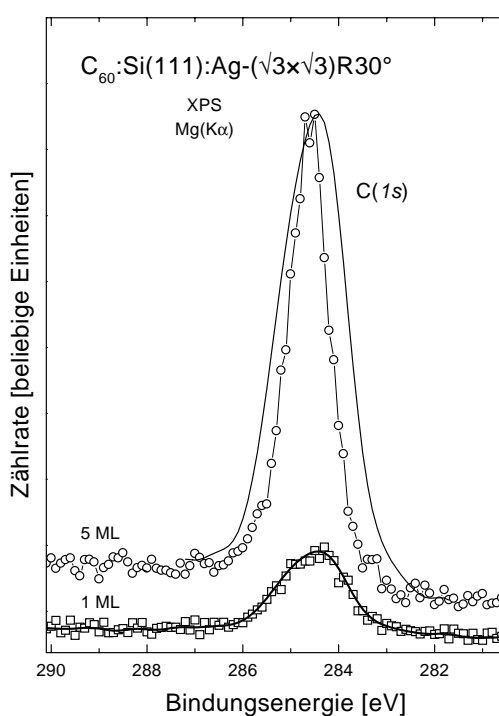


ABBILDUNG 4.29:

XP-Spektren der  $C(1s)$ -Linie  $C_{60}$ -bedeckter  $Si(111)-Ag-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Oberflächen.

geglättete Kurve so vergrößert, daß ihre Amplitude der des oberen Spektrums entspricht, und so auf der Ordinate verschoben, daß der Untergrund der beiden Spektren sich angleicht. Es zeigt sich, daß die  $C(1s)$ -Linie von 1 ML  $C_{60}$  gegenüber dem 4 ML-Spektrum stark verbreitert ist. Die Halbwertsbreite beträgt hier  $1,55 \pm 0,05$  eV beim unteren gegenüber  $1,0 \pm 0,05$  eV beim oberen Spektrum. Bei den  $Si(111):Ag-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Oberflächen lassen sich somit wie bei  $Si(111)-7 \times 7$ -Oberflächen Moleküle der ersten Lage von denen der oberen Lagen unterscheiden, wobei jedoch qualitativ unterschiedliche Veränderungen auf andere Wechselwirkungsmechanismen deuten.

#### 4.4.4 Messungen an $C_{60}$ auf $Si(111)-1 \times 1$ -Oberflächen

In Abbildung 4.30 sind UP-Spektren einer  $Si(111)-1 \times 1$ -Oberfläche mit verschiedenen  $C_{60}$ -Bedeckungen dargestellt. Diese  $Si(111)-1 \times 1$ -Oberfläche wurde durch Desorption des H bei  $550^\circ C$  erzeugt. Mit LEED ist nach der Desorption des H weiterhin ein  $1 \times 1$ -Beugungsmuster zu beobachten. An diesen Oberflächen soll untersucht werden, welchen Einfluß die Dichte der *dangling bonds* auf die Wechselwirkung zwischen  $C_{60}$  und der Oberfläche hat. Wie bereits erwähnt, handelt es sich nicht um eine ideale *bulk truncated*-Oberfläche. Die genaue geometrische Struktur ist umstritten, und gemeinhin wird mit dieser Oberfläche ein gewisser Grad an Unordnung verbunden. Bei  $Si(111)-7 \times 7$ -Oberflächen existieren 19 *db* pro  $7 \times 7$ -Elementarmasche, wogegen unrekonstruierte Oberflächen 49 *db* aufweisen würde. Ich gehe wegen des beobachteten Beugungsmusters davon aus, daß der überwiegende Teil dieser *dangling bonds* bei der  $Si(111)-1 \times 1$ -Oberfläche unbesättigt ist.

Die in Abbildung 4.30 zusammengestellten Spektren wurden mit dem CMA aufgenommen und müssen demnach mit den in Abbildung 4.23 dargestellten Spektren der  $Si(111)-7 \times 7$ -Oberfläche verglichen werden. Wie bei  $Si(111)-7 \times 7$ -Oberflächen ist die HOMO-Struktur bei Bedeckungen unterhalb von 1 ML verbreitert. Diese Verbreiterung konnte bei  $Si(111)-7 \times 7$ -Oberflächen mit dem HSA als Aufspaltung in zwei Niveaus aufgelöst werden, wobei das untere dieser Niveaus die Wechselwirkung zwischen  $C_{60}$  und Si beschreibt.

Um nun aus den Spektren in Abbildung 4.30 trotz der schlechteren Energieauflösung eine vergleichbare Information zu erhalten, habe ich die Flächen A(1) und A(2) unter den HOMO- und (HOMO-1)-Strukturen bestimmt, wie durch die Schraffur exemplarisch dargestellt. Die Verhältnisse dieser Flächen sind im oberen Teilbild zusammen mit den dazugehörigen Flächenverhältnissen der

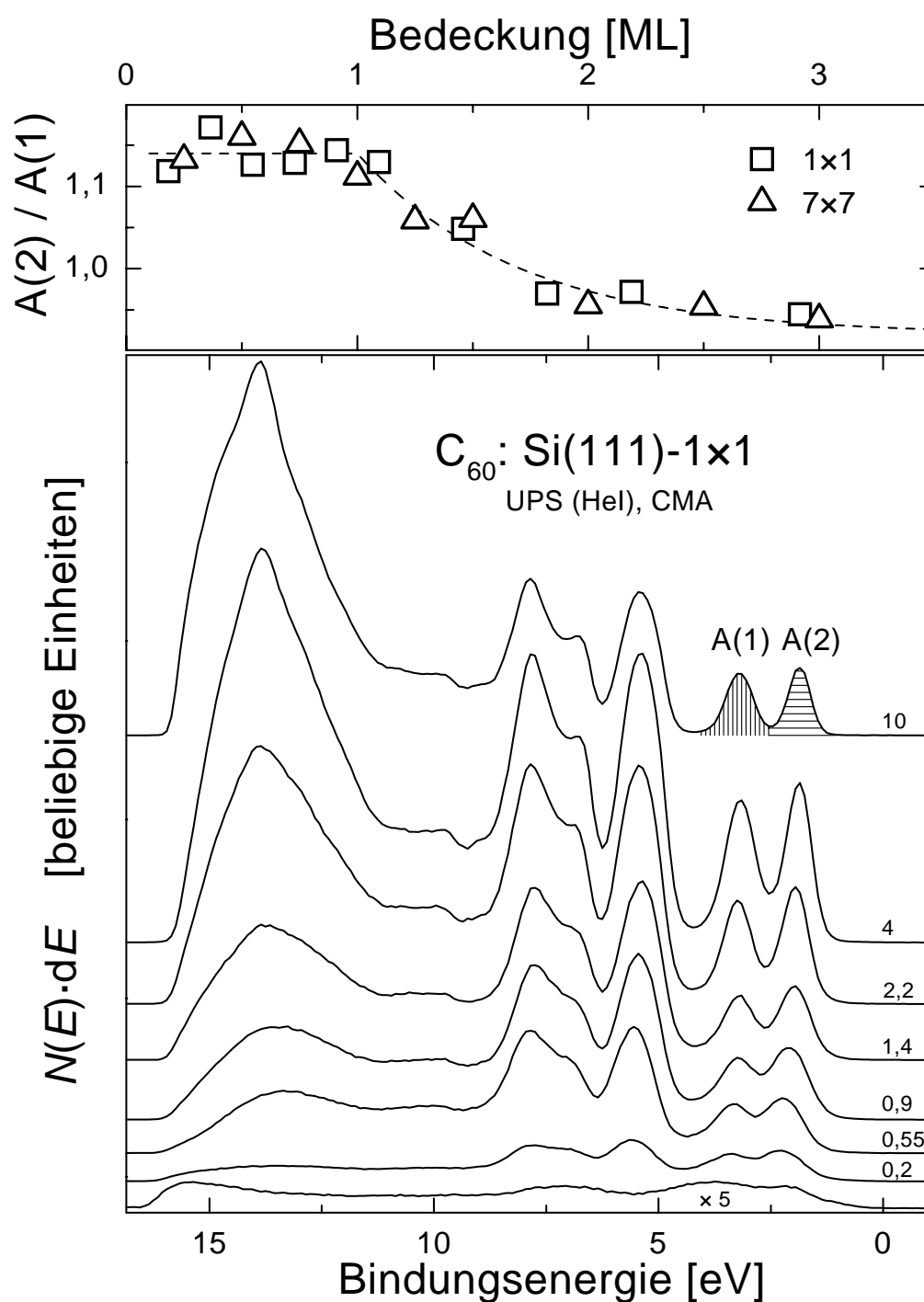


ABBILDUNG 4.30: UP-Spektren  $C_{60}$ -bedeckter  $Si(111)-1 \times 1$ -Oberflächen aufgenommen mit dem CMA und die hieraus bestimmten Verhältnisse der Flächen unter HOMO- und (HOMO-1)-Struktur. Zum Vergleich sind diese Flächenverhältnisse auch aus den CMA-Spektren der  $Si(111)-7 \times 7$ -Oberfläche aus Abbildung 4.23 eingezeichnet.

Si(111)- $7 \times 7$ -Oberflächen dargestellt. Die gestrichelte Linie soll die Konstanz der Verhältnisse bis zu 1 ML und den danach folgenden Abfall verdeutlichen. Dieser Verlauf kommt im Fall der CMA-Spektren durch die schlechte Energieauflösung zustande. Unterhalb von 1 ML  $C_{60}$  ist das Minimum zwischen HOMO- und (HOMO-1)-Struktur aufgrund von HOMO\* zu höheren Bindungsenergien verschoben. Da dieses Minimum stets zur Unterteilung der Bereiche A(1) und A(2) benutzt wurde, wird im Fall niedriger Bedeckung (HOMO-1)-Intensität der Fläche A(2) zugeschlagen. Die Verläufe dieser Intensitätsverhältnisse stimmen für die beiden betrachteten Oberflächen sehr gut überein, was auf gleiche Wechselwirkungsmechanismen und Bindungsstärken schließen läßt.

#### 4.4.5 Diskussion der Wechselwirkungsmechanismen

In den vorangegangenen Abschnitten wurden PES-Untersuchungen zur Wechselwirkung von  $C_{60}$  mit vier verschiedenen Si(111)-Oberflächen vorgestellt. Hierbei konnten, da die UP-Spektren von den  $C_{60}$ -Strukturen dominiert werden, im wesentlichen die Veränderungen der elektronischen Struktur der Moleküle mit der Schichtdicke untersucht werden. Bei Si(111)- $7 \times 7$ -, Si(111):H- $1 \times 1$ - und Si(111):Ag- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Oberflächen wurden unterschiedliche Beobachtungen gemacht, welche nun in Bezug auf die Wechselwirkungsmechanismen zwischen  $C_{60}$  und der jeweiligen Oberfläche diskutiert werden. In Tabelle 4.3 sind dazu wesentliche Merkmale der PE-Spektren zusammengefaßt. Da die Untersuchungen an Si(111)- $7 \times 7$ - und Si(111)- $1 \times 1$ -Oberflächen keine Unterschiede ergaben, werden letztere hierbei außer acht gelassen.

In den UP-Spektren von  $C_{60}$  auf Si(111):H- $1 \times 1$ -Oberflächen zeigt sich kein Einfluß einer Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung auf die elektronische Struktur der Moleküle. Die Linienbreite des C(1s)-Rumpfniveaus ergab sich aus Untersuchungen, die in Abschnitt 4.4.2 nicht explizit dargestellt wurden, zu 1,15 eV und liegt nur knapp oberhalb der C(1s)-Linienbreite einer dicken  $C_{60}$ -Schicht (1,0 eV). Die geringe Veränderung der Linienbreite kann durch den Übergang von einzelnen Adsorbatmolekülen zum  $C_{60}$ -Festkörper hervorgerufen sein. Somit lassen PES-Untersuchungen in Übereinstimmung mit der aus dem beobachteten Inselwachstum entwickelten Vorstellung auf Physisorption von  $C_{60}$  auf Si(111):H- $1 \times 1$ -Oberflächen schließen. Da die Si-db dieser Oberflächen mit H-Atomen abgesättigt sind, stehen hier keine freien Bindungen zur Verfügung, wodurch aus dem Wechselwirkungsmechanismus auf den Erhalt der Si-H-Bindungen unter  $C_{60}$ -Schichten geschlossen werden kann. Dieses Ergebnis steht in Übereinstim-

Oberfläche	Si(111):H-1×1	Si(111):Ag-( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )R30°	Si(111)-7×7
HOMO*	nein	nein	ja
Zunahme der Intensität am FERMI-Niveau	nein	ja	nein
FWHM(C(1s))	1,15 eV	1,55 eV	1,15 eV

TABELLE 4.3: Merkmale der UP- und XP-Spektren von 1 ML C<sub>60</sub> auf Si(111):H-1×1-, Si(111):Ag-( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )R30°- und Si(111)-7×7-Oberflächen. HOMO\* gibt an, ob eine Aufspaltung des HOMO-Niveaus beobachtet wurde, und FWHM(C(1s)) bedeutet die Linienbreite der C(1s)-Linie.

mung mit HREELS-Untersuchungen von DUMAS *et al.* [Dum96].

Vergleicht man UP-Spektren von 1 ML C<sub>60</sub> auf Si(111):Ag-( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )R30°-Oberflächen mit den dazugehörigen Spektren mehrere Lagen dicker C<sub>60</sub>-Schichten, so zeigen sich hier im Bereich der (HOMO-1)- und der HOMO-Struktur ebenfalls keine signifikanten Unterschiede. Allerdings wird bei 1 ML C<sub>60</sub> eine Zunahme der Zählrate am FERMI-Niveau sowohl gegenüber der unbedeckten Oberfläche als auch einer 4 ML dicken C<sub>60</sub>-Schicht beobachtet. Zudem zeigt sich eine deutliche Verbreiterung der C(1s)-Linie bei 1 ML gegenüber der dickeren Schicht. Diese beiden Merkmale sind typisch für C<sub>60</sub>-Moleküle auf Metalloberflächen [Cha92, Tsu97, Mag97] und werden durch Ladungstransfer von den Metallen ins LUMO des C<sub>60</sub>, d.h. durch ionische Bindung des C<sub>60</sub> auf den Metalloberflächen, erklärt.

Die in Abschnitt 4.2 und 4.3 vorgestellten Ergebnisse zu C<sub>60</sub> auf Si(111):Ag-( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )R30°-Oberflächen stimmen teilweise mit C<sub>60</sub> auf Si(111)-7×7-Oberflächen und teilweise mit C<sub>60</sub> auf Si(111):H-1×1-Oberflächen überein. Hieraus leitet sich die Vermutung ab, daß die Wechselwirkungsstärke von C<sub>60</sub> mit Ag-( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )R30°-Oberflächen zwischen der starken Bindung von C<sub>60</sub> auf 7×7- und der schwachen VAN DER WAALS-Bindung von C<sub>60</sub> auf H-1×1-Oberflächen liegt. In den PE-Spektren zeigen sich Merkmale, die weder an 7×7- noch an H-1×1-Oberflächen beobachtet wurden, was wiederum auf eine andere Art der Wechselwirkung deutet. Die Übereinstimmung eben dieser Merkmale mit dem Verhalten von C<sub>60</sub> auf Metall-Oberflächen deutet auf eine ionische Bindung von C<sub>60</sub> auf Si(111):Ag-( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )R30°-Oberflächen. Hierzu müßten Elektronen vom Ag ins LUMO des C<sub>60</sub> übertragen werden. Ag ist ein einwertiges Metall, und die

Ag-Atome sind an  $Si(111):Ag-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Oberflächen einfach an Si-Atome gebunden. Daher müßten Si-Ag-Bindungen aufbrechen, damit Elektronen vom Ag ins  $C_{60}$  übertragen werden könnten. Im Gegensatz dazu bleibt jedoch die  $Ag-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Struktur unter  $C_{60}$ -Schichten erhalten (siehe Abschnitt 4.2 und 4.3, sowie [Lay97]). Ein Elektronentransfer vom Ag ins  $C_{60}$  wäre nur unter folgenden Voraussetzungen zu erklären: Würden die Ag-Atome, welche die  $Si(111):Ag-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Oberfläche terminieren, einen metallischen Verbund bilden, so bestünden hier delokalisierte Elektronen, von denen ein gewisser Anteil ans  $C_{60}$  übertragen werden könnte. Das gleiche gilt für den Fall "schlecht" präparierter  $Si(111):Ag-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Oberflächen, in dem sich an der Oberfläche überschüssiges Ag befindet. In beiden Fällen sollte sich allerdings vor dem Aufbringen des  $C_{60}$  eine FERMI-Kante in den UP-Spektren zeigen. Da diese nicht beobachtet wurde, bleibt die Erklärung für die Wechselwirkung von  $C_{60}$  mit  $Si(111):Ag-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Oberflächen aus. Die mit PES beobachteten Merkmale stimmen mit den Untersuchungen zur Wechselwirkung von  $C_{60}$  mit metallischem Ag [WeB94, Pur96, Mag97] und somit mit ionischen Bindungen überein. Zur Erklärung dieses Verhaltens bei  $C_{60}$  auf halbleitenden  $Si(111):Ag-(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ -Oberflächen, an denen weder freie Bindungsorbitale noch metallisches Ag vorhanden ist, könnten theoretische Rechnungen, die bislang nicht vorliegen, beitragen.

Bei  $Si(111)-7 \times 7$ -Oberflächen deuten sowohl UP- als auch XP-Spektren daraufhin, daß die Wechselwirkung zwischen  $C_{60}$  und diesen Oberflächen einen anderen als den eben betrachteten Charakter hat. Demgegenüber interpretierten SUTO *et al.* [Sut97, Sut98] die in HREELS-Untersuchungen beobachtete Verschiebung der  $C_{60}$ -Schwingungsmoden als einen Ladungsübertrag von bis zu  $3 e_0$  pro Molekül vom Si ins LUMO des  $C_{60}$ . MORIARTY *et al.* [Mor98] führten PES-Untersuchungen an der  $Si(2p)$ -Linie mit Synchrotronstrahlung durch. Hier zeigten sich schwach ausgeprägte chemisch verschobene Komponenten, die sie ebenfalls als Ladungstransfer vom Si ins  $C_{60}$  deuteten. Dieser Ladungstransfer kann jedoch, wegen der von mir beobachteten Symmetrie der  $C(1s)$ -Linien und dem Ausbleiben einer LUMO-Struktur in den UP-Spektren, eindeutig ausgeschlossen werden.

Die Desorptionsexperimente zeigten, daß die Wechselwirkung mit  $Si(111)-7 \times 7$ -Oberflächen stärker als mit den beiden anderen Oberflächen ist, da nur bei  $Si(111)-7 \times 7$ -Oberflächen alle Moleküle der untersten Lage nach Anlassen bei  $400^\circ C$  auf dieser verbleiben. Somit liegt die Vermutung nahe, daß  $C_{60}$ -Moleküle hier kovalent gebunden werden. Das HOMO\*-Niveau tritt nur bei  $Si(111)-7 \times 7$ -

Oberflächen auf und konnte eindeutig als Eigenschaft der  $C_{60}$ -Moleküle der ersten  $C_{60}$ -Lage identifiziert werden. Daher wird HOMO\* als kovalenter Bindungszustand von  $C_{60}$  mit Si interpretiert. Hierbei stellt sich die Frage, ob Bindungen durch Wechselwirkung der HOMO-Zustände mit Si beschrieben werden, oder Elektronen aus dem  $\pi$ -System des  $C_{60}$  auskoppeln und Bindungen an je einem C-Atom lokalisiert sind. Die HOMO\*-Struktur wurde schon von SAKAMOTO *et al.* [Skm98b] beobachtet und ebenfalls als kovalenter Bindungszustand gedeutet. Im folgenden möchte ich meine Ergebnisse zur Wechselwirkung mit der Si(111)- $7\times 7$ -Oberfläche mit denen von SAKAMOTO *et al.* vergleichen, um hier die Unterschiede aufzuzeigen. Des weiteren werde ich die Ergebnisse auch bezüglich der in Abbildung 4.15 auf Seite 69 vorgeschlagenen geometrischen Anordnung der Moleküle auf Si(111)- $7\times 7$ -Oberflächen diskutieren.

SAKAMOTO *et al.* [Skm98b] interpretierten HOMO\* als kovalente Bindung zwischen je einem C- und einem Si-Atom. In Übereinstimmung zu meinen Ergebnissen geben sie die Bindungsenergie der aufgespaltenen Zustände mit 2,4 und 1,8 eV an. Jedoch beobachteten sie diese Aufspaltung nur bei Bedeckungen unterhalb von 0,25 ML und nehmen daher an, daß nur dieser Bruchteil der  $C_{60}$ -Moleküle der ersten Lage chemisorbiert und der Rest physisorbiert. Mit verschieden polarisierter Anregungsstrahlung konnten sie ein zur Si-Oberfläche senkrecht Dipolmoment nachweisen, welches auf eine zur Oberfläche senkrechte Ausrichtung des Bindungsorbitals schließen läßt. Ihre Daten interpretierten sie über Auskopplung zweier Elektronen aus dem  $\pi$ -System,  $sp^3$ -Rehybridisierung dieser Orbitale und der Ausbildung zweier C-Si-Bindungen pro  $C_{60}$ -Molekül mit je einem Adatom- und einem Restatom-*dangling bond*. Der Schluß, daß die Wechselwirkung sich über Bindungen zwischen je zwei Atomen beschreiben läßt, ist jedoch reine Vermutung.

Dennoch möchte ich meine Daten in dem von SAKAMOTO *et al.* vorgeschlagenen Bild interpretieren und aus den in Abbildung 4.25 aufgetragenen Intensitätsverhältnissen die Anzahl solcher Bindungen bestimmen. Aus einfachen LCAO-Überlegungen (*linear combination of atomic orbitals*) kann darauf geschlossen werden, daß bei der Ausbildung kovalenter Bindungen zwischen zwei Niveaus der bindende Zustand stets energetisch unterhalb beider beteiligter Niveaus liegt. Da nur das HOMO-Niveau des  $C_{60}$  oberhalb von HOMO\* liegt, kann davon ausgegangen werden, daß HOMO\*-Zustände durch den Überlapp von HOMO- mit Si-Zuständen gebildet werden. Eben diese Erwartung wurde durch die Konstanz des in Abbildung 4.25 dargestellten Intensitätsverhältnisses  $I_2 + I_3/I_C$  bestätigt, und ist rein geometrisch insofern gerechtfertigt, als Orbitale der höchsten  $\pi$ -Zustände

des  $C_{60}$  auch die größte Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte weit außerhalb des  $C_{60}$ -Käfigs haben [Tro92]. Das HOMO-Niveau ungestörter  $C_{60}$ -Moleküle ist mit 10 Elektronen besetzt. Bei *einer* kovalenten Bindung pro  $C_{60}$ -Molekül sollte die HOMO\*-Struktur im UP-Spektrum den zwei Bindungselektronen und die HOMO-Struktur neun verbleibenden Elektronen entsprechen, da ja ein Elektron des Si an der Bindung beteiligt sein muß. Unter dieser Annahme sollte das Intensitätsverhältnis  $I_2 + I_3/I_C$  in Abbildung 4.25 oberhalb von 1 ML  $C_{60}$  um 10% fallen, was allerdings der zu berücksichtigenden Fehlergrenze entspricht.

Nimmt man für HOMO- und HOMO\*-Zustände gleiche Anregungsquerschnitte für die Photoemission an, so sollte sich das Verhältnis von  $2/9 = 22,2\%$  im Intensitätsverhältnis aus Abbildung 4.25 widerspiegeln. Dieses Verhältnis wurde daher als durchgezogene Linie in die Abbildung eingezeichnet. Das unterhalb einer Monolage gemessene Intensitätsverhältnis von  $22 - 27\%$  stimmt hiermit gut überein. Da dieser Wert unterhalb einer Monolage in etwa konstant ist, kann in der Beschreibung mit lokalisierten Bindungen die Aussage getroffen werden, daß alle  $C_{60}$ -Moleküle der ersten Lage einfach an Si binden.

Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zur Behauptung von SAKAMOTO *et al.* [Skm98b], daß nur  $1/4$  ML  $C_{60}$  chemisch an Si(111)- $7 \times 7$ -Oberflächen binden. Nach STM-Untersuchungen [Che94b] lagern sich  $C_{60}$ -Moleküle bei Bedeckungen weit unterhalb von 1 ML vorwiegend in der Mitte der dreieckigen Halbzellen zwischen je drei Adatomen an. Bei höheren Bedeckungen wurde eine Umordnung beobachtet, nach der die  $C_{60}$ -Moleküle die in Abbildung 4.15 auf Seite 69 vorgestellten Positionen einnehmen. Im Gegensatz dazu gibt es in den hier vorgestellten Ergebnissen keinerlei Anzeichen für so eine Umordnung, da mit dieser ja auch unterschiedlich starke Bindungen pro Molekül einhergehen sollten.

Geometrische Betrachtungen legen nahe, daß die  $C_{60}$ -Moleküle an den Adatom-*db* binden. Dies ist auch für die von CHEN *et al.* [Che94b] beobachtete Anordnung bei 1 ML zu erwarten, da sich hiernach sechs von sieben  $C_{60}$ -Molekülen zwischen je zwei Adatomen befinden. Im folgenden möchte ich, da die Ergebnisse nicht zwischen verschiedenen Bindungszuständen unterscheiden lassen, nur diese sechs  $C_{60}$ -Moleküle diskutieren, da sie den Großteil des gemessenen Signals ausmachen. Die Adatom-*db* sind bei Si(111)- $7 \times 7$ -Oberflächen, wie bereits in Abschnitt 2.2.1 erläutert, mit durchschnittlich weniger als einem halben Elektron besetzt. Dennoch wird hierdurch die Vermutung, daß  $C_{60}$  an den Adatom-*db* bindet, nicht in Frage gestellt, da MORIARTY *et al.* [Mor98] mit Hilfe Synchrotronstrahlungs-angeregter PES des Si( $2p$ )-Niveaus zeigten, daß die Adsorption von  $C_{60}$  auf Si(111)- $7 \times 7$ -Oberflächen einen Ladungstransfer von Rest-



atomen zu Adatomen hervorruft. Bei der Ausbildung von Bindungen zwischen  $C_{60}$  und den Adatom-*db* wird letzteren danach die nötige Ladung von den Restatomen übertragen, da der bindende Zustand  $HOMO^*$   $2,35 \pm 0,05$  eV unterhalb des FERMI-Niveaus liegt.

Allerdings bleibt bei dieser Beschreibung unklar, warum nur eine und nicht zwei Bindungen pro Molekül existieren sollten. Bei thermisch erzeugten  $C_{60}$ -Lagen wurde ein Intensitätsverhältnis  $HOMO^*/HOMO$  von etwa 50% beobachtet. Dies kann als ein Verhältnis von vier zu acht Elektronen gedeutet werden oder im Bild lokalisierter Bindungen als zwei Bindungen pro Molekül, was sehr gut zu der in Abbildung 4.15 vorgestellten Anordnung der Moleküle paßt. Diese Anordnung der Moleküle wurde sowohl vor [Che94b] als auch nach Anlassen [Dun96a] mit STM beobachtet, und beide Fälle wurden durch die von mir mit LEED beobachteten Beugungsmuster bestätigt. Hiermit liegt die Vermutung nahe, daß das Erwärmen zu verstärkter Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung führt, ohne dabei die geometrische Anordnung der Moleküle auf der Si(111)- $7 \times 7$ -Oberfläche wesentlich zu verändern.

Eine gleiche Anordnung, nämlich zwischen je zwei Adatomen, bei unterschiedlicher Anzahl *lokalisierter* Bindungen erscheint aus geometrischen Überlegungen nicht plausibel. Daher ist dies eher ein Indiz dafür, daß die Wechselwirkung zwischen  $C_{60}$  und Si(111)- $7 \times 7$ -Oberflächen nicht über an zwei Atomen lokalisierte Bindungen beschrieben werden kann.  $HOMO^*$  stellt dann nicht aus dem  $\pi$ -System ausgekoppelte Elektronen dar, sondern den Anteil des  $HOMO$ -Zustands, der durch die Wechselwirkung gestört wird. Der Widerspruch zwischen diesen Beschreibungen kann mit den vorliegenden Methoden nicht geklärt werden. Es kann ebenfalls nicht darüber entschieden werden, ob  $C_{60}$  ausschließlich an Adatom-*db* bindet. Die Bandverbiegung der reinen Si(111)- $7 \times 7$ -Oberfläche bleibt auch unter der thermisch erzeugten  $C_{60}$ -Lage unverändert. Da diese ursprünglich durch Adatom-*db* hervorgerufen wird, wäre das bei einer vollständigen Absättigung dieser Zustände nicht zu erwarten. Nach dem diskutierten Strukturmodell würden sechs  $C_{60}$ -Moleküle jedoch alle zwölf Adatom-*db* absättigen. Auch die STM-Untersuchungen, welche die diskutierte Anordnung vorschlugen, sind aufgrund der Tatsache, daß bei einer Bedeckung von 1 ML  $C_{60}$  die Substratstruktur nicht mehr sichtbar ist, mit Vorsicht zu betrachten. Daher kann es also in der Tat auch sein, daß  $C_{60}$ -Moleküle teilweise an den Restatom-*db* binden.

Zur genaueren Deutung der hier beobachteten kovalenten Wechselwirkung könnten theoretische Rechnungen beitragen. Leider wurde bei bisherigen Berechnungen elektronischer Zustände von  $C_{60}$ -Molekülen auf Si(111)- $7 \times 7$ -Ober-

flächen erstens die Adsorption in der Mitte der Halbzellen zwischen drei Adatomen [Yam95, Yam96] vorausgesetzt, und zweitens ein Ladungsübertrag von 3,35 Elementarladungen vom Si auf jedes Molekül berechnet. Dies bedeutet einen mehr als halb gefüllten LUMO-Zustand und steht im totalen Gegensatz zu den hier vorgestellten Ergebnissen, wie auch den UPS-Untersuchungen von SAKAMOTO *et al.* [Skm98b].

Aus den obigen Überlegungen kann abgeleitet werden, daß das HOMO\*-Niveau nur bei chemischer Bindung von  $C_{60}$ -Molekülen auf Si-Oberflächen auftritt. Hiermit kann nun aus der starken Verbreiterung der HOMO-Struktur im UP-Spektrum der  $C_{60}$ -bedeckten Si(111):H-1×1-Oberfläche in Abbildung 4.27, welches nach Anlassen bei 330°C aufgenommen wurde, darauf geschlossen werden, daß das Erwärmen zur Ausbildung von Bindungen führt. Das Spektrum zeigt somit, daß schon bei 330°C eine Austauschreaktion stattfindet, d.h. daß der unter dem  $C_{60}$  befindliche H desorbiert und die  $C_{60}$ -Moleküle dann chemische Bindungen mit den hierdurch entstehenden *dangling bonds* ausbilden.

Anhand der vorliegenden Untersuchungen konnte die Wechselwirkung von  $C_{60}$  mit Si(111)-Oberflächen charakterisiert werden. Demnach sind  $C_{60}$ -Moleküle auf Si(111):H-1×1-Oberflächen VAN DER WAALS-gebunden und auf Si(111)-7×7-Oberflächen kovalent gebunden. Wegen der Übereinstimmung zwischen diesen und den Si(111)-1×1-Oberflächen kann darauf geschlossen werden, daß  $C_{60}$  auch an Si(111)-1×1-Oberflächen kovalent bindet. Bei Si(111):Ag-( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )R30°-Oberflächen gibt es Anzeichen auf ionische Bindungen, d.h. Elektronentransfer von der Oberfläche ins  $C_{60}$ . Da die hierfür benötigten Elektronen in Ag-Si-Bindungen sitzen, die unter  $C_{60}$  erhalten bleiben, kann diese Vermutung nicht erklärt werden. Als experimenteller Befund bleibt, daß  $C_{60}$  an Si(111):Ag-( $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ )R30°-Oberflächen nicht kovalent bindet, es jedoch im Gegensatz zu den auf Si(111):H-1×1-Oberflächen physisorbierten Molekülen Anzeichen auf eine stärkere als die VAN DER WAALS-Wechselwirkung der Moleküle der ersten Lage mit der Oberfläche gibt.

Die Wechselwirkung zwischen  $C_{60}$  und Si(111):H-1×1-Oberflächen entspricht dem wegen der fehlenden freien Bindungen erwarteten Verhalten. Obwohl theoretische Rechnungen bei Si(111)-7×7-Oberflächen einen Transfer von drei Elektronen auf jedes  $C_{60}$ -Moleküle erwarten lassen, und dies ebenfalls aus HREELS-Untersuchungen interpretiert wurde [Sut97], kann ein solcher Ladungstransfer anhand der vorliegenden Ergebnisse ausgeschlossen werden. In Übereinstimmung mit SAKAMOTO *et al.* [Skm98b] konnte der kovalente Bindungszustand HOMO\*

gefunden werden. Jedoch zeigen meine Ergebnisse, daß dieser eine Eigenschaft nicht nur der ersten 25%, sondern aller Moleküle der ersten  $C_{60}$ -Lage ist. Des weiteren konnte ich zeigen, daß die Wechselwirkung von  $C_{60}$  mit  $Si(111)-7 \times 7$ -Oberflächen durch das Erwärmen auf  $400^\circ C$  verstärkt wird. Dies steht in Übereinstimmung mit HREELS-Untersuchungen [Sut97, Skm98a], welche hier eine Vergrößerung des Ladungstransfers vom Si ins  $C_{60}$  angeben. Dagegen zeigen meine Ergebnisse jedoch, daß die Wechselwirkung ihren kovalenten Charakter behält.

#### 4.4.6 Valenzbanddiskontinuität an der $C_{60}/Si(111)-7 \times 7$ -Grenzfläche

Aus den bereits in den Abbildungen 4.22 und 4.24 vorgestellten Ergebnissen läßt sich die Valenzbanddiskontinuität an der  $C_{60}/Si(111)-7 \times 7$ -Grenzfläche bestimmen. Im folgenden Abschnitt möchte ich diese Untersuchungen, die bereits veröffentlicht wurden [Jan99a], zusammenfassen, ihre Bedeutung bezüglich der Valenzbanddiskontinuität erläutern, sowie eine theoretische Abschätzung dieser für Halbleiterheterostrukturen wichtigen Kenngröße vorstellen.

Zur Bestimmung der Valenzbanddiskontinuität muß die energetische Lage des Valenzbandmaximums der reinen  $Si(111)-7 \times 7$ -Oberfläche  $W_{vi}^{Si}$ , sowie die Lage des Valenzbandmaximums  $W_{vi}^{C_{60}}$  einer  $C_{60}$ -Schicht mit UPS gemessen werden. Diese  $C_{60}$ -Schicht sollte so dick sein, daß das  $C_{60}$  als Volumenmaterial mit Festkörpereigenschaften betrachtet werden kann. Zusätzlich werden mit XPS Rumpfniveaus beider Halbleiter spektroskopiert, da Änderungen der Bindungsenergien veränderte Bandverbiegungen anzeigen. Im Fall vom Si kann mit der Bandverbiegungsänderung auf die Energiedifferenz  $W_{vs}^{Si}$  zwischen FERMI-Niveau und Valenzbandmaximum nach der Adsorption von  $C_{60}$  geschlossen werden. Im Fall des  $C_{60}$  kann ebenfalls mit Hilfe der Bandverbiegungsänderung auf die Energiedifferenz  $W_{vs}^{C_{60}}$  zwischen Valenzbandmaximum und FERMI-Niveau von der dicken Schicht an die Grenzfläche zurückgerechnet werden. Ändern sich die Bindungsenergien der Rumpfniveaus nicht, wie für den vorliegenden Fall in Abbildung 4.22 gezeigt, so ergibt sich die Valenzbanddiskontinuität aus der Differenz der Valenzbandmaxima der reinen Si-Oberfläche und der dicken  $C_{60}$ -Schicht.

In Abbildung 4.31 sind die UP-Spektren, sowie das resultierende Bänderdiagramm der Grenzfläche, zusammengestellt. Die Lage des Si-Valenzbandmaximums wurde sowohl über die Bindungsenergie des  $Si(2p_{3/2})$ -Niveaus als auch der Struktur  $S_2$  bestimmt. Wie bereits in Abschnitt 4.1 erwähnt, ergibt sich aus der  $Si(2p_{3/2})$ -Bindungsenergie von 99,25 eV die Position des

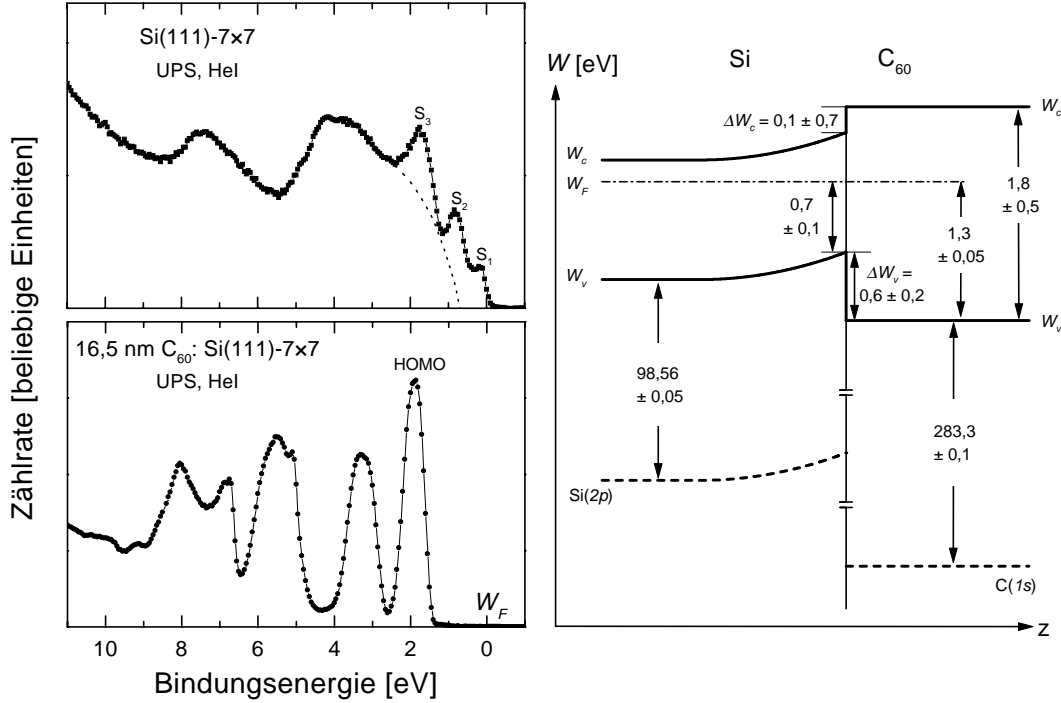


ABBILDUNG 4.31: Links: UP-Spektren der reinen  $Si(111)-7 \times 7$ -Oberfläche und einer dicken  $C_{60}$ -Schicht zur Bestimmung des energetischen Abstandes der Valenzbandmaxima vom FERMI-Niveau. Rechts: Bänderschema an der Grenzfläche. Der Abstand zwischen  $Si(2p_{3/2})$  und Valenzbandmaximum des Si wurde [Ley96] entnommen.

FERMI-Niveaus zu  $0,69 \pm 0,1$  eV oberhalb des Valenzbandmaximums. Die Struktur  $S_2$  liegt nach Abbildung 2.5 auf Seite 15 etwa  $0,15$  eV unter dem Valenzbandmaximum. Die Bindungsenergie von  $S_2$  kann Abbildung 4.31 als  $0,85 \pm 0,05$  eV entnommen werden, und bestätigt den energetischen Abstand zwischen Valenzbandmaximum und FERMI-Niveau an reinen  $Si(111)-7 \times 7$ -Oberflächen von  $0,7 \pm 0,1$  eV. Durch lineare Extrapolation der abfallenden Flanke des HOMO wird das Valenzbandmaximum des  $C_{60}$  zu  $1,3 \pm 0,05$  eV bestimmt.

Hiermit ergibt sich die Valenzbanddiskontinuität zu

$$\Delta W_v = W_{vs}^{C_{60}} - W_{vs}^{Si} = (W_F - W_{vi}^{C_{60}}) - (W_F - W_{vi}^{Si}) = 0,6 \pm 0,2 \text{ eV.}$$

Im Rahmen der Meßgenauigkeit entspricht die von mir bestimmte Valenzbanddiskontinuität dem Wert von  $\Delta W_v \leq 0,42$  eV, der mit Hilfe von Transportmessungen an einer  $C_{60}/Si(111):H-1 \times 1$ -Heterostruktur gemessen wurde [KCh95]. Bisherige PES-Untersuchungen [Zhu96] berichten den zu meinen Ergebnissen konträren

Fall, bei dem das Valenzbandmaximum des  $C_{60}$  über dem des Si liegt.

Die Leitungsbanddiskontinuität entspricht der Differenz der Bandlücken abzüglich der Valenzbanddiskontinuität. Tabelle 2.3 zeigt die große Streuung der berichteten Werte für die Bandlücke des  $C_{60}$  von 1,3 bis 2,3 eV. Nimmt man als Mittel der experimentellen Werte  $W_g^{C_{60}} = 1,8 \pm 0,5$  eV an, was mit der energetischen Verschiebung der *shake up*-Struktur (2) aus Abbildung 4.22 übereinstimmt, so kann die Leitungsbanddiskontinuität zu  $0,1 \pm 0,7$  eV abgeschätzt werden. Transportmessungen an *n*-Si/ $C_{60}$ -Heterostrukturen ergaben eine effektive Barriere von 0,3 eV für den Transport von Elektronen vom Si über die Grenzfläche ins  $C_{60}$  [KCh95]. Diese Barriere setzt sich aus der Leitungsbanddiskontinuität  $\Delta W_c$  und der Bandverbiegung im Si zusammen. Die Bandverbiegung beträgt bei der von mir bestimmten Position des FERMI-Niveaus in der Bandlücke 0,42 eV unterhalb des Leitungsbandminimums etwa 0,2 eV. Hiermit ergibt sich in Übereinstimmung mit obiger Abschätzung als Differenz aus effektiver Barriere und Bandverbiegung  $\Delta W_c \approx 0,1$  eV.

Wie in Abschnitt 2.3.2 ausgeführt, wird die Bandstruktur an Grenzflächen von Halbleiterheterostrukturen durch das Kontinuum der Grenzflächen-induzierten Bandlückenzustände (IfiGS) bestimmt. In diesem Modell kann die Valenzbanddiskontinuität einer Heterostruktur nach Gleichung (2.20) berechnet werden. Hierzu benutze ich die in Abschnitt 2.3.2 ausgeführte Abschätzung, nach der das Ladungsneutralniveau  $W_{bp}$  des  $C_{60}$  in der Mitte der Bandlücke liegt:  $(W_{bp} - W_v)_{C_{60}} \approx W_g^{C_{60}}/2 = 0,9 \pm 0,25$  eV.

Unter Benutzung der von TERSOFF berechneten *branch point*-Energie  $(W_{bp} - W_v)_{Si} = \Phi_{bp,Si}^* = 0,36$  eV des Si [Ter84] und Vernachlässigung des Dipol-Terms  $D(\Delta X)$  aus (2.20), welcher klein gegen die Unbestimmtheit der  $C_{60}$ -Bandlücke ist, ergibt sich als grobe Abschätzung

$$\Delta W_v^{C_{60}/Si} = W_g^{C_{60}}/2 - \Phi_{bp,Si}^* = 0,54 \pm 0,25 \text{ eV.}$$

Dieser Wert stimmt gut mit dem experimentell ermittelten Wert von  $0,6 \pm 0,2$  eV überein, was einerseits die Näherungen rechtfertigt und andererseits die Gültigkeit des IfiGS-Modells auch für die  $C_{60}/Si$ -Heterostruktur verdeutlicht.

#### 4.4.7 Ionisierungsenergie und Austrittsarbeit

Aus der Weite der Elektronenenergieverteilungskurven läßt sich die Ionisierungsenergie der mit UPS untersuchten Oberflächen bestimmen, welche dem energetischen Abstand zwischen Valenzbandmaximum und Vakuum-Niveau entspricht.

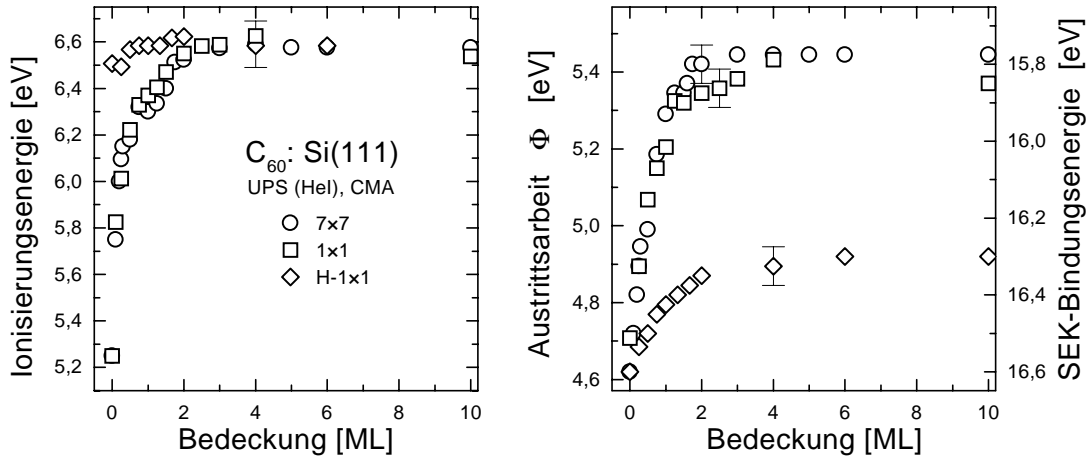


ABBILDUNG 4.32: Aus UP-Spektren (CMA) bestimmte Ionisierungsenergien und Austrittsarbeiten verschieden rekonstruierter,  $C_{60}$ -bedeckter Si(111)-Oberflächen.

Des weiteren kann aus der energetischen Lage der Sekundärelektroneneinsatzkante (SEK) die Austrittsarbeit, die die Energiedifferenz zwischen FERMI- und Vakuum-Niveau repräsentiert, unter Vernachlässigung möglicherweise auftretender Oberflächenphotospannung bestimmt werden. Für Si(111):H- $1 \times 1$ -,  $-1 \times 1$ - und  $-7 \times 7$ -Oberflächen konnten MIYAZAKI *et al.* [Miy96] mit Hilfe einer semi-transparenten KELVIN-Sonde zeigen, daß die He-Strahlung keine Oberflächenphotospannung induziert. Ich nehme wegen der Erhaltung der Bandverbiegung an Si(111)- $7 \times 7$ -Oberflächen unter  $C_{60}$  im folgenden an, daß auch nach der Adsorption von  $C_{60}$  keine Oberflächenphotospannung auftritt.

In Abbildung 4.32 sind die Ionisierungsenergien und Austrittsarbeiten in Abhängigkeit der  $C_{60}$ -Bedeckung für diese drei Oberflächen dargestellt. Die Austrittsarbeit ergibt sich aus der Differenz von Anregungsstrahlung und der energetischen Lage der SEK bezogen auf das FERMI-Niveau. Die Ionisierungsenergien und Austrittsarbeiten der Si(111)- $7 \times 7$ - und der Si(111)- $1 \times 1$ -Oberflächen stimmen sehr gut überein. Hiergegen zeigen sich bei den Si(111):H- $1 \times 1$ -Oberflächen abweichende Kurvenverläufe, wobei die Ionisierungsenergie jedoch bei Bedeckungen oberhalb von 2 ML für alle drei Oberflächen  $6,6 \pm 0,1$  eV beträgt.

Da die Ionisierungsenergie dem energetischen Abstand zwischen Vakuum-Niveau und Valenzbandmaximum entspricht, wird durch diese Ergebnisse die Behauptung von OHNO *et al.* sowie MAXWELL *et al.* [Ohn91, Max96] bestätigt, daß das Vakuum-Niveau die für VAN DER WAALS-gebundene Moleküle geeignete Bezugsgröße ist. Üblicherweise wird in der Literatur nicht die Ionisierungsenergie

$I$ , sondern das Ionisationspotential  $I_p^1$  angegeben, welches der Energiedifferenz zwischen dem Zentrum der HOMO-Struktur und dem FERMI-Niveau entspricht. Dieses liegt in meinen UP-Spektren  $0,5 \pm 0,05$  eV unter dem Valenzbandmaximum, womit sich ein Ionisationspotential von  $I_p^1 = 7,1 \pm 0,1$  eV ergibt. Der gleiche Wert wurde auch von OHNO *et al.* [Ohn91] bestimmt, während weitere Messungen Ionisationspotentiale von  $I_p^1 = 6,85 \pm 0,07$  eV [Sato92],  $6,9 \pm 0,04$  eV [Max96] und  $7,3 \pm 0,1$  eV [Wea91] ergaben.

Mit dem Vakuum-Niveau als relevante Bezugsgröße kann die unterschiedliche Bindungsenergie der  $C_{60}$ -Zustände durch verschiedene Austrittsarbeiten erklärt werden. In der Tat weichen die auf das FERMI-Niveau bezogenen Bindungsenergien der HOMO-Elektronen bei Si(111)- $7 \times 7$ - und Si(111):H- $1 \times 1$ -Oberflächen wie die in Abbildung 4.32 eingetragenen Austrittsarbeiten um 0,55 eV voneinander ab. Hiermit stellt sich die Frage, wodurch unterschiedliche Austrittsarbeiten von dicken  $C_{60}$ -Schichten auf den verschiedenen Oberflächen zu erklären sind. Eine mögliche Erklärung ist das bei H- $1 \times 1$ -Oberflächen beobachtete Inselwachstum. Mit LEED war selbst bei einer nominellen Bedeckung von 10 ML noch das Beugungsmuster der Si(111):H- $1 \times 1$ -Oberfläche zu beobachten, welches auf unbedeckte Bereiche der Oberfläche deutet und somit die unterschiedlichen Austrittsarbeiten erklärt.