Kapitel 2

Die Halbleiter-Oberfläche

In diesem Kapitel sollen einige Begriffe und Konzepte eingeführt werden, die zur Beschreibung und Interpretation unserer Meßdaten nützlich sind. Zunächst werden einige Grundprinzipien zur Rekonstruktion von Halbleiteroberflächen aufgeführt und die Syntax zur Bezeichnung der Geometrie der rekonstruierten Oberflächen angegeben. Den Schwerpunkt des Kapitel bildet die Beschreibung der Facettierung von Oberflächen mit Hilfe des Konzepts des *Equilibrium Crystal Shape*.

2.1 Grundprinzipien der Rekonstruktion

Wird in einem Gedankenexperiment ein Kristall entlang einer Ebene durchtrennt, erhält man eine Oberfläche, die als *ideal* bezeichnet wird. Die ideale Oberfläche besitzt eine hohe Dichte durchtrennter und ungesättigter Bindungen (*dangling bonds*) mit energetisch ungünstiger Ladungsverteilung. Soweit es kinetische Beschränkungen zulassen, wird die Oberfläche anstreben, die Anzahl der Dangling Bonds zu reduzieren bzw. die Ladungsdichte der Dangling Bonds so umzuverteilen, daß die Valenzen der Oberflächenatome abgesättigt werden. Im einfachsten Fall führt dies zu einer *Relaxation* der Atompositionen. Relaxierte Oberflächen zeichnen sich dadurch aus, daß ihre Symmetrie derjenigen des Volumens (*bulk*) entspricht, wobei die Atome der obersten Schichten jedoch normal zur Oberfläche aus den Bulklagen leicht verschoben sind. Ein prominentes Beispiel relaxierter Halbleiteroberflächen stellt die universelle (1×1)-Struktur der (110)-Oberflächen von III-V- und II-VI-Verbindungshalbleitern dar. Die Relaxation der obersten Anionen (Kationen) aus ihren Volumenpositionen nach außen (innen) ist verbunden mit einem Ladungsübertrag von den teilgefüllten Dangling Bonds der Kationen zu denen der Anionen. Die Orbitale rehybridisieren aus der teil-ionischen sp^3-Konfiguration des Volumens in kovalente s^2p^3- und p^3-Konfigurationen und es öffnet sich eine Lücke zwischen dem höchsten besetzten und dem niedrigsten unbesetzten Oberflächenzustand. Der Übergang von einer metallischen zu einer halbleitenden oder isolierenden Oberfläche durch Rehybridisierung ist ein wichtiges Element zur Reduzierung der Oberflächenenergie nicht nur relaxierter Oberflächen, sondern auch rekonstruierter Oberflächen.

Man bezeichnet Halbleiteroberflächen formal als *rekonstruiert*, wenn ihre primitive zweidimensionale Einheitszelle parallel zur Oberfläche sich in Form und Größe von der entsprechenden Einheitszelle des Volumens unterscheidet. Rekonstruierte Oberfläche stellen für Halbleiter den Regelfall dar. Ursache der verminderten Translationssymmetrie ist im allgemeinen die Absättigung von Dangling Bonds durch neue, d. h. auf der idealen Oberfläche bzw. im Volumen nicht ausgebildete chemische Bindungen. Die neue Bindungsgeometrie kann durch verschiedene Strukturelemente erzielt werden. Es können auf der idealen Fläche benachbarte Atome neue Bindungen eingehen (Dimere, Trimere, ...), Atome oder Atomgruppe hinzugefügt werden (Adatome, Addimere, ...) und Atome aus der Oberfläche entfernt werden. Der Energiegewinn durch Bindung ist groß und beträgt pro Bindung und Atom in etwa 1 eV [1]. Abweichungen von den Bindungslängen und der tetragonalen Bindungsgeometrie des Volumens bewirken jedoch wegen des kovalenten Charakters der Bindungen eine elastische Verspannung der Oberflächenlage (*surface stress*), welche einen signifikanten Energieverlust darstellt. Die Substratatome der obersten Lagen relaxieren deshalb in eine neue Gleichgewichtslage. Der Energiegewinn durch diese Relaxation (*subsurface relaxation*) beträgt Größenordnungsmäßig 0,01 eV pro Atom [1].

Die treibende Kraft für den Aufbau jeder Oberflächenrekonstruktion ist also die Minimierung der Freien Energie der Oberfläche, welche wiederum durch das Gleichgewicht zwischen dem Energiegewinn durch die Reduzierung der Anzahl der Dangling Bonds bzw. der Absättigung der Valenzen und dem Energieverlust durch die Verspannung der Oberfläche bestimmt wird. Für konkrete theoretische Aussagen über die Struktur von Rekonstruktionen werden numerisch aufwendige Totalenergierechnungen benötigt. Eine ausgezeichnete Übersicht über Totalenergierechnungen einer Vielzahl von reinen und adsorbat-bedeckten Halbleiteroberflächen wurde von LaFemina [2] verfaßt.

2.2 Konventionen zur Bezeichnung der Rekonstruktionen

Rekonstruktionen werden in der Regel durch die Angabe ihrer Periodizität zum Bravais-Gitter des Substrats bezeichnet, wofür jedoch verschiedene Notationen existieren. Im Verlauf dieser Arbeit wird soweit möglich die kompakte *Wood*-Notation [3] verwendet:

$$S(hkl)\omega(p \times q)R\alpha - A$$

wobei S und A die Elemente des Substrates und des Adsorbates und (hkl) die Orientierung der Substratoberfläche durch Millersche Indizes bezeichnen, p und q das Verhältnis der Basisvektoren der Einheitszellen der rekonstruierten und der idealen Oberfläche repräsentieren und α den Winkel zwischen den Einheitszellen der rekonstruierten und der idealen Oberfläche angibt. Die Variable ω steht für c für zentrierte und für p für primitive Einheitszellen. Die Angabe des p wird jedoch gewöhnlich weggelassen, ebenso wie das A für reine Oberflächen und das $R\alpha$ für $\alpha = 0$. In einer weiter verkürzten Form der $Wood-$Notation wird allein das Verhältnis der Basisvektoren und gegebenenfalls die Zentrierung angegeben.

Die Anwendung der $Wood$-Notation ist prinzipiell auf die große Klasse von Rekonstruktionen beschränkt, für die die Basisvektoren der Einheitszellen der rekonstruierten und der idealen Oberfläche den gleichen Winkel aufspannen. Im Fall der im folgenden behandelten (001)- und (103)-Oberflächen sind dies 90°. Für beliebig schiefwinklige Einheitszellen ist die von Park und Madden eingeführte Matrix-Notation [4] zweckmäßig. Die Vektoren a_1 und a_2 der Elementarzelle der Überstruktur gehen durch folgende Operation aus den Vektoren b_1 und b_2 der Elementarzelle des idealen Substrats hervor:

$$\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} G_{11}G_{12} \\ G_{21}G_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix}$$

Die Determinante der Matrix (G_{ij}) ergibt das Verhältnis der Flächeninhalte der Elementarzellen der idealen und der rekonstruierten Oberfläche. In Abb. 2.1 sind einige Überstrukturen mit Angabe der Bezeichnung in Wood- und Matrix-Notation aufgeführt.

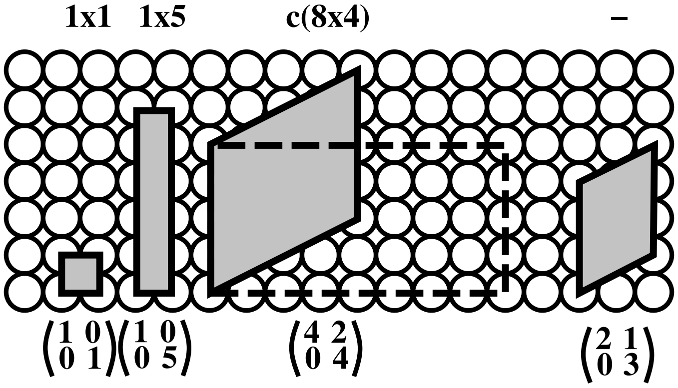

Abbildung 2.1: Darstellung der Einheitszellen einiger im Adsorbatsystem Pb/Ge(001) realisierter Überstrukturen unter Angabe der Bezeichnung in Wood-Notation (oben) und Matrix-Notation (unten).

2.3 Facettierung von Oberflächen und Equilibrium Crystal Shape

Allgemein bezeichnet Facettierung das Aufbrechen einer Oberfläche mit einer beliebigen makroskopischen Orientierung in eine "Berg und Tal"- Struktur mit ebenen Oberflächen, deren Orientierung von der ursprünglichen Orientierung abweicht. Die freie Energie der Oberfläche ist für Festkörper im allgemeinen anisotrop, d. h. sie ist abhängig von der kristallographischen Orientierung der Oberfläche. Deshalb ist die Oberflächenmorphologie mit der kleinsten Oberfläche, also die ebene Oberfläche, nicht notwendig auch die Morphologie mit der geringsten freien Energie. Herring [5] formulierte als Bedingung für das Aufbrechen einer Oberfläche mit makroskopischer Orientierung $\mathbf{n_0}$ in die neuen Orientierungen $\mathbf{n_a}$ und $\mathbf{n_b}$ die Erhaltung der mittleren Orientierung der Oberfläche unter Minimierung der freien Energie der Oberfläche:

$$A_0\mathbf{n_0} = A_a\mathbf{n_a} + A_b\mathbf{n_b}$$

$$A_0\gamma(\mathbf{n_0}) > A_a\gamma(\mathbf{n_a}) + A_b\gamma(\mathbf{n_b}),$$

wobei γ die Oberflächenenergie und A_i den Flächeninhalt der Oberfläche mit Orientierung $\mathbf{n_i}$ bedeuten.

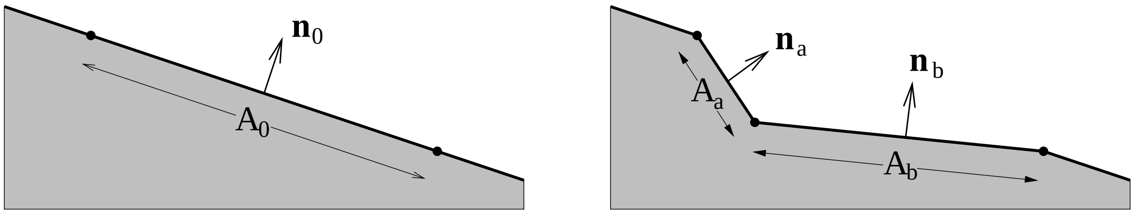

Abbildung 2.2: Eine Oberfläche ist instabil gegen Facettierung, wenn die freie Energie der Oberfläche beim Übergang von der ebenen Oberfläche (links) zur facettierten Oberfläche (rechts) abnimmt (nach [9]).

Der bekannteste Formalismus zur Bestimmung der Oberflächenmorphologie ist die Konstruktion der "Kristallform im Gleichgewicht" (*equilibrium crystal shape*, ECS) [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12], auch wenn sich die Form der Kristalle im allgemeinen wegen kinetischer Limitierung nicht im thermischen Gleichgewicht befindet. Ein Kristall weist seine Gleichgewichtsform auf, wenn die freie Energie seiner Oberfläche bei festgehaltenem Volumen minimal ist. Eine Lösung dieses Problems ist über die Wulff-Konstruktion möglich [5, 13]. Erstellt man ein Polardiagramm der freien Energie der Oberfläche als Funktion der Orientierung (γ -Plot), entspricht die innere Hülle der Ebenen, die am Schnittpunkt der Radiusvektoren mit der Kurve der freien Energie senkrecht auf den Radiusvektoren stehen, der Gleichgewichtsform des Kristalls (ECS). In Abbildung 2.3 ist die Wulff-Konstruktion für einen vollständig facettierten und einen teilweise facettierten Kristall dargestellt. Nach Herring sind nur diejenigen Oberflächen thermisch stabil, deren Orientierung im ECS vertreten ist. Facetten der ECS werden durch Spitzen im Polardiagramm der freien Energie hervorgerufen. Scharfe Kanten der ECS weisen auf Bereiche von Orientierungen, für die die Oberflächen nicht stabil sind, sondern in Facetten zerfallen, die im ECS angrenzen. Die Abbildung 2.4 zeigt einen γ -Plot nahe einer Spitze. Alle Orientierungen 0B innerhalb eines kritischen Winkels Θ_C zwischen den im ECS benachbarten Orientierungen 0A und 0C facettieren nach Herring in ebene Bereiche mit lokaler Orientierung 0A und 0C.

Eine genaue Berechnung der freien Energie der Oberfläche in Abhängigkeit von der Orientierung bzw. der ECS ist schwierig. In näherer Zukunft werden für einige Orientierungen *first principles* Rechnungen zur Energie der Oberflächen und *molecular dynamics* Simulationen zur Berücksichtigung der Entropie möglich werden [9]. Ein Gefühl für die freie Energie der Oberfläche in Abhängigkeit von der Orientierung erhält man durch Abzählen der jeweiligen Dangling Bond Dichte. Im allgemeinen sind die niedrig indizierten und damit hochsymmetrischen Oberflächen die stabilsten. Die Einbeziehung langreichweitiger Wechselwirkungen in den Rechnungen – insbesondere von Rekonstruktionen – bewirkt eine Stabilisierung von Oberfläche niedrigerer Symmetrie [12]. Experimentell wurde beobachtet, daß auf Si- und Ge-Oberflächen neben den hochsymmetrischen (111)-, (101)- und (001)-Orientierungen eine Vielzahl von weiteren Orientierungen stabil sind. Ein Überblick über stabile hochindizierte Si- und Ge-Oberflächen wird in Kap. 10 gegeben.

Die ECS ist darüber hinaus abhängig von der Temperatur und der Anwesenheit bzw. Art und Konzentration von Fremdatomen auf der Oberfläche. Für $T = 0$ besteht die ECS für einfache Modelle mir kurzreichweitiger Wechselwirkung nur aus wenigen Facetten, die durch scharfe Kanten voneinander getrennt sind, d. h. nur wenige Orientierungen sind thermodynamisch stabil. Mit steigender Temperatur werden die scharfen Kanten der ECS ganz oder teilweise abgerundet, so daß alle Orientierungen oder weite Bereiche von Orientierungen thermisch stabil werden [6]. Durch Erhöhung der Temperatur wird die freie Energie der Oberfläche und die ECS isotroper. Andersherum darf nach dem Konzept der ECS angenommen werden, daß eine Oberfläche, die bei $T = 0$ stabil ist, in der Regel auch bei höheren Temperaturen stabil bleibt [7].

Ein prominentes Beispiel für die Temperaturabhängigkeit der Oberflächenmorphologie bildet die vizinale Si(111)-Oberfläche, die unterhalb einer kritischen Temperatur in ebenen Bereiche mit (111)-Orientierung und Bereiche mit hoher Stufendichte (*step bunches*) facettiert. Bei hohen Temperaturen dagegen ist die Dichte der Stufen gleichmäßig verteilt und die vizinale Oberfläche ist stabil [9]. Williams und Bartelt erklären die Facettierung qualitativ mit Hilfe eines Ansatzes, nach dem die freie Energie einer Oberfläche mit geringer Fehlneigung zu einer Facette (im allgemeinen niedrig indizierte Oberfläche) in Abhängigkeit von der Fehlorientierung und der Temperatur als Summe der freien Energie der Facette, der Bildungsenergie von Stufen, der Bildungsenergie von Kinken und der Wechselwirkungsenergie zwischen den Stufen beschrieben wird [8]. Ursache der Facettierung ist ein Phasenübergang,

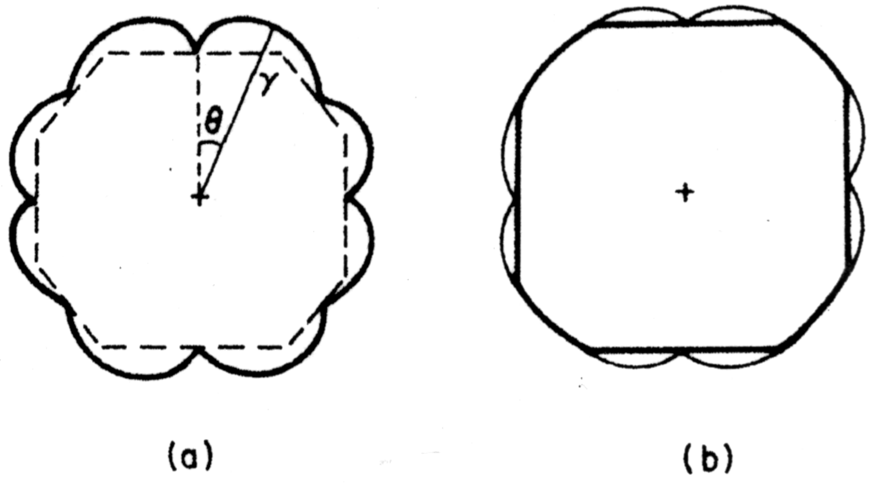

Abbildung 2.3: Wulff-Konstruktion: 2-dimensionaler Schnitt eines γ -Plots und des ECS. (a) Kristall mit ausschließlich ebenen Flächen im Gleichgewichtszustand. (b) Gleichgewichtsform mit ebenen und gebogenen Bereichen (aus [14]).

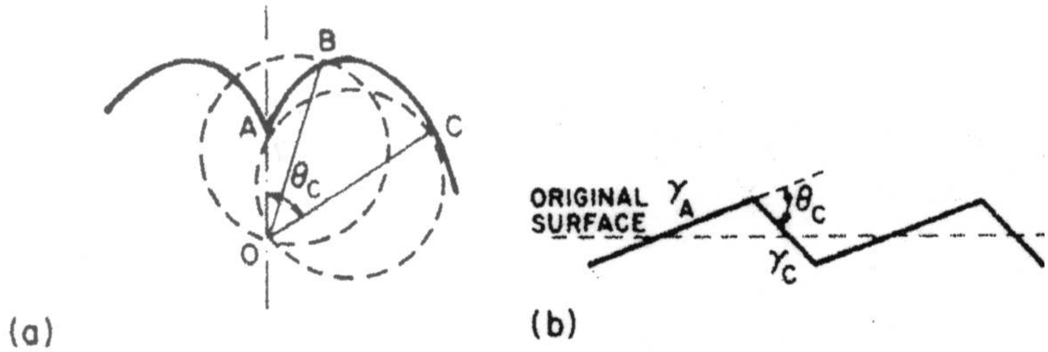

Abbildung 2.4: (a) Ausschnitt eines γ -Plots mit kritischem Winkel für Facettierung Θ_C. (b) Schnitt der Oberfläche mit Orientierung 0B aus (a) (aus [14]).

hier der Phasenübergang von der Hochtemperatur (1×1)-Phase zur (7×7)-Rekonstruktion bei 850 °C. Bei der Übergangstemperatur sind die freien Energien der rekonstruierten und der nicht-rekonstruierten Facetten gleich. Die Bildungsenergien für Stufen und Kinken sind in der Regel jedoch bei gleicher Temperatur für beide Phasen verschieden. Wenn, wie im Beispiel der Si(111)-Oberfläche, die Stufen- und Kinkenenergien für die Niedrigtemperatur-Struktur geringer sind, zerfällt die vizinale Oberfläche in Bereiche stufenloser Facetten und Stufenbündel. Der Winkel der Stufenbündel zur Flächennormalen der Facetten nimmt mit sinkender Temperatur kontinuierlich zu.

Williams und Bartelt erwarten, daß ein analoges Verhalten auch durch die Änderung der Oberflächenenergie durch chemische Adsorption von Fremdatomen hervorgerufen wird. Ein Beispiel, auf welches dieses Konzept ausgezeichnet Übertragen werden kann, ist die Gold-induzierte Facettierung vizinaler Si(001)-Oberflächen. Horn von Hoegen et al. [15] und Minoda et al. [16] beobachteten kürzlich mit SPA-LEED und UHV-REM nach der Ausbildung einer Au-induzierten Rekonstruktion die Facettierung der vizinalen Oberfläche in große Si(001)-Terrassen und unrekonstruierte Stufenbündel mit mittlerer Orientierung zwischen (119) und

(115).

Treibende Kraft sowohl der Facettierung der Si(111)-Oberfläche als auch der Au-induzierten Facettierung der Si(001)-Oberfläche ist die Rekonstruktion der niedrig-indizierten Facette. Unter Umständen kann die freie Energie der Gesamtoberfläche auch durch Rekonstruktion der stark gestuften Bereiche in hoch-indizierte Facetten gesenkt werden. Genau dies geschieht z. B. für höhere Au-Bedeckungen auf vizinalen Si(001)-Oberflächen [16] und Au-bedeckten vizinalen Si(111)-Oberflächen [17]. In Kap. 9 wird mit der In-induzierten Facettierung der Ge(001)-Oberfläche ein Beispiel für ein System gegeben, in dem die freie Energie der rekonstruierten, hoch-indizierten Facetten in einem schmalen Bedeckungsbereich die freie Energie der niedrig-indizierten Facette unterschreitet und die niedrig-indizierte Oberfläche vollständig in hoch-indizierte Flächen facettiert. Ursache ist die Präferenz der Adsorbatatome für andere Bindungsgeometrien und damit Oberflächen anderer Orientierung. Die Adsorption von Fremdatomen kann die Abhängigkeit der freien Energie von der Orientierung der Oberfläche und damit die ECS drastisch ändern.

Auf die Dynamik des Facettierungsprozesses und die sich einstellende Größenverteilung der Facettenflächen wird im Zusammenhang mit der Diskussion der In-induzierten Facettierung der Ge(001)-Oberfläche in Abschn. 9.2.4 eingegangen werden.

Andere bedeutende Klassen facettierter Oberflächen entziehen sich der Beschreibung durch das ECS-Konzept, da ihre Topographie auf kinetische Ursachen zurückzuführen ist und nicht einen energetischen Gleichgewichtszustand beschreibt. Dies betrifft vielerlei Wachstums- und Ätzstrukturen.