Kapitel 6

Pb auf Ge(001)- und Si(001)-Oberflächen

Die folgenden drei Kapitel behandeln die Untersuchungen an adsorbat-induzierten Rekonstruktionen der Ge(001)-Oberfläche. Wie in Kapitel 2 ausgeführt wurde, ist die treibende Kraft für die Rekonstruktion der Oberfläche die Minimierung ihrer freien Energie. Die freie Energie ist wesentlich bestimmt durch die Anzahl freier Bindungen, den Ladungstransfer und durch die Verspannung der Oberfläche, die durch die Rekonstruktion hervorgerufen wird. Dementsprechend werden die Zuordnung der Adsorbate zu ihrer jeweiligen Hauptgruppe im Periodensystem, der kovalente Radius der Adsorbatatome und ihre Elektronegativität bedeutende Größen für die Ausbildung der jeweiligen Rekonstruktionen sein. Bei gegebener Substratoberfläche beeinflußt die Zuordnung der Adsorbatatome zur Hauptgruppe die bevorzugten Winkel der Bindungen und ihre Anzahl sowie die Möglichkeiten eines Ladungstransfers und die Absättigung der freien Bindungen der Oberfläche. Die Verspannungen der Oberflächen hängen darüber hinaus von den kovalenten Radien der Adsorbatatome ab. Die Elektronegativität weist auf die Ionizität der Bindung und die Neigung zu einem Ladungstransfer hin.

Für die Untersuchungen wurde mit Indium, Blei und Antimon jeweils ein Element der III., IV. und V. Hauptgruppe für die Adsorption auf der Ge(001)-Oberfläche gewählt. Die Adsorbate unterscheiden sich jedoch auch in weiteren Eigenschaften wie ihren kovalenten Radien und Elektronegativitäten. Darüber hinaus wurden einige vergleichende Messungen an den Adsorbatsystemen In/Si(001) und Pb/Si(001) vorgenommen. Da die Eigenschaften der Ge(001)- und Si(001)-Oberflächen sehr ähnlich sind, wird durch den Austausch des Substrates bei gegebener Rekonstruktion im wesentlichen die Verspannung der Oberfläche variiert.

Zu Beginn jedes der drei folgenden Kapitel werden einige Vorbemerkungen bezüglich der Bindungsgeometrie und der Anzahl der Valenzen der Adsorbatatome gemacht, wie sie sich aus der Lage der Elemente innerhalb des Periodensystems ergeben. Um allgemeine Trends in der Ausbildung der Rekonstruktionen der betreffenden Adsorbatsysteme erkennen zu können, folgt jeweils ein Überblick über die relevante Literatur, der verwandte Adsorbatsysteme mit einschließt. Die Adsorbatsysteme werden in der Reihenfolge Pb/Ge(001), Pb/Si(001), In/Ge(001), In/Si(001) und Sb/Ge(001) behandelt.

6.1 Einleitung

Pb gehört wie Si und Ge zur IV. Hauptgruppe. Es besitzt als freies Atom im Grundzustand die Elektronenkonfiguration $[Ar]4f^{14}5d^{10}6s^{2}6p^{2}$ und tritt in seinen Verbindungen zwei- und vierwertig auf. Si und Ge kristallisieren im Festkörper in der Diamantstruktur und führen eine sp^3-Hybridisierung durch, so daß jedes Atom kovalent zu vier Nachbaratomen bindet. Die Hybridorbitale sind nach den Ecken eines regulären Tetraeders gerichtet und schließen somit jeweils einen Winkel von 109° 28' ein. An der Oberfläche können die Atome wegen dieser Bindungsgeometrie (höchstens) an drei Nachbaratome binden. Das vierte (halbbesetzte) Hybridorbital bildet ein Dangling Bond und kann mit benachbarten Dangling Bonds wechselwirken (Jahn-Teller-Effekt, Ladungstransfer, Rehybridisierung, siehe auch Kap. 5). Blei hingegen bildet im Festkörper keine sp^3-Hybridisierung aus. Es kristallisiert in einem fcc-Gitter und ist ein Metall. In diesem Zusammenhang wird es interessant sein zu untersuchen, inwieweit 0-, 1- und 2-dimensionale Anordnungen von Pb-Atomen Eigenschaften aufweisen, die auf sp^3 Hybridisierung schließen lassen.

Die kovalenten Radien und Elektronegativitäten der Gruppe-IV Elemente sind in Tab. 6.1 zusammengestellt. Die kovalenten Radien von Ge und Pb übersteigen den Wert von Si um 4,2% bzw. 23,1%. Die Elektronegativitäten der Gruppe-IV Elemente sind mit Ausnahme von Kohlenstoff gleich.

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Kovalenter Radius in tetr. Bindung/ Å [83]	0,772	1,17	1,22	1,40	1,44
Elektronegativität [18]	2,5	1,8	1,8	1,8	1,8

Tabelle 6.1: Gegenüberstellung der kovalenten Radien und Elektronegativitäten der Gruppe-IV Elemente.

Die eng verwandten Adsorbatsysteme Blei auf Germanium und Blei auf Silizium sind in der Oberflächenphysik von besonderer Bedeutung, da sie als Modellsysteme eines Metall-Halbleiter Kontaktes gelten [84, 85]. Blei weist in Germanium und Silizium nur eine geringe Volumenlöslichkeit auf und es sind keine chemischen Verbindungen der Komponenten bekannt [86], so daß sich eine scharfe Grenzschicht zwischen Adsorbat und Substrat ausbilden sollte. Dementsprechend wurden bleibedeckte Oberflächen der beiden Elementhalbleiter ausführlich während der letzten Jahre mit verschiedenen experimentellen Techniken – auch in unserer Arbeitsgruppe – untersucht [87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102].

6.1.1 Pb/Si(111) und Pb/Ge(111)

Zunächst richtete sich das Interesse auf die Systeme der (111)-Oberflächen. Eine Schlüsselstellung nimmt die Entdeckung von Heslinga et al. ein, daß die Höhe der Schottky-Barriere von Pb/Si(111)-Dioden von der Rekonstruktion der Grenzfläche abhängig ist [88, 89]. Diese Entdeckung verstärkte das Interesse an Untersuchungen hinsichtlich der atomaren Struktur dieser Rekonstruktionen. Wenn auch die atomaren Mechanismen, die die Höhe der Barriere bestimmen, bis jetzt nicht abschließend ermittelt werden konnten, wurden eine Reihe interessanter Eigenschaften dieser Adsorbatsysteme entdeckt.

Charakteristisches Merkmal getemperter Si(111)- und Ge(111)-Oberflächen bei einer Bleibedeckung unterhalb $\frac{1}{3}$ ML ist die gegenseitige *Substitution* von Blei- und Substrat-Adatomen. Die Strukturmodelle der reinen Si(111)(7 × 7)- und Ge(111)c(2 × 8)-Rekonstruktionen sehen in der obersten Atomlage Adatome auf T_4-Plätzen der Oberfläche vor [103, 104]. STM-Messungen zeigen, daß bei kleinen Pb-Bedeckungen einzelne Substrat-Adatome durch Bleiatome substituiert werden [91, 98]. Ähnliches geschieht bei den Pb-induzierten $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$R30° (kurz $\sqrt{3}$) Rekonstruktionen der Si(111)- und Ge(111)-Oberflächen, welche zunächst durch ein einfaches Adatommodell mit einem Pb-Atom pro Elementarzelle auf einem T_4-Platz einer idealen (111)-Oberfläche beschrieben wurde [87, 97]. STM-Messungen zeigen jedoch, daß in beiden Systemen eine komplette Pb-Adatomlage nicht erreicht werden kann, da stets ein Anteil der Pb-Atome (> 10%) durch Substratadatome substituiert wird [93, 98]. Durch Vergleich der STM-Topographien bei komplementären Tunnelspannungspolaritäten wurde auf einen Ladungstransfer von den Dangling Bonds der Substratadatome hin zu denen der Pb-Adatome geschlossen [98, 99]. Mittels Sequenzen von STM-Bildern wurden die Diffusion der Adatome [105, 106] und der Einfluß von Defekten auf die Diffusion und den Ladungstransfer untersucht [108]. Kürzlich wurde entdeckt, daß die Pb-induzierte $\sqrt{3}$-Rekonstruktion auf der Ge(111)-Oberfläche einen reversiblen Phasenübergang durch Abkühlen unterhalb -20°C zu einer (3×3)-Rekonstruktion aufweist. Die (3×3)-Rekonstruktion kann als Ladungsdichtewelle beschrieben werden und zeigt im Gegensatz zur metallischen $\sqrt{3}$-Rekonstruktion eine Bandlücke [107].

Auf der Ge(111)-Oberfläche tritt mit steigender Bleibedeckung zur $\sqrt{3}$ -Rekonstruktion zunächst eine metastabile (4×4)-Rekonstruktion und anschließend eine weitere $\sqrt{3}$-Rekonstruktion ($\sqrt{3}$-β -Phase) in Koexistenz. Die Struktur wie auch die exakte Bedeckung der $\sqrt{3}$-β -Phase wird kontrovers diskutiert [101], wobei von den meisten Autoren das von Feidenhans'l et al. [97] auf der Basis von SXRD-Messungen vorgeschlagene Modell favorisiert wird. Danach liegt eine dicht gepackte, um 30° rotierte Pb(111)-Lage auf einer idealen Ge(111)(1×1) Oberfläche. Die Pb-Lage ist gegenüber einer Pb(111) Volumenlage um etwa 1% komprimiert und entspricht einer Bleibedeckung von $\frac{4}{3}$ ML. Dieses Modell wird durch *ab initio* Rechnungen von Ancilotto et al. [109], LEED I-V Analysen von Huang et al. [96], Messungen mit Stehenden Röntgenwellenfeldern (*x-ray standing waves*, XSW) von Franklin et al. [102] und STM-Messungen von Seehofer et al. [95, 98, 100] gestützt. Die $\sqrt{3}$-β -Phase weist einen reversiblen $\sqrt{3} \leftrightarrow 1 \times 1$ Phasenübergang bei $\sim$ 200 °C auf, der als 2-D Schmelzvorgang [110, 111] diskutiert wurde, bzw. als Verlust der langreichweitigen Ordnung unter Beibehaltung der Nahordnung der Niedrigtemperaturphase [101, 112]. Bevor mit steigender Bedeckung das 3D-Inselwachstum einsetzt (Stranski- Krastanov-Wachstumsmodus) macht die $\sqrt{3}$-β -Phase einen bedeckungsabhängigen *kommensurabel* $\leftrightarrow$ *inkommensurabel* Phasenübergang [98, 100]. Der wesentliche Anteil der Bleiatome oberhalb des kommensurablen Durchschnittswertes von $\frac{4}{3}$ ML wird von Domänenwänden aufgenommen, die äquivalente Subdomänen nahezu kommensurabler Bereiche der $\sqrt{3}$-β -Phase voneinander trennen. Die Domänenwände verlaufen bevorzugt parallel zueinander (gestreifte inkommensurable Phase) und der Abstand der Wände nimmt mit der Bedeckung ab. Wesentliche Eigenschaften des *kommensurabel* $\leftrightarrow$ *inkommensurabel* Phasenübergangs lassen sich durch ein Modell von Frank und van der Merwe beschreiben [113], so daß das Auftreten der inkommensurablen Phase auf eine zur Adsorbat-Adsorbat-Wechselwirkung vergleichsweise schwache Adsorbat-Substrat-Wechselwirkung zurückgeführt werden kann.

Auf der Si(111)-Oberfläche muß im Gegensatz zur Ge(111)-Oberfläche auch für höhere Bleibedeckungen zwischen getemperten Proben und Proben nach Deposition bei Raumtemperatur unterschieden werden. Ungetemperte Proben bilden eine dichtgepackte (nicht gedrehte) Pb(111)-Lage auf der Si(111) Oberfläche aus, wobei der Stapelfehler und die Dimerreihen der (7×7)-Rekonstruktion erhalten bleiben [93]. Getemperte Proben weisen bei 1 Monolage (ML) eine (1×1)-Rekonstruktion auf, gefolgt mit steigender Bedeckung nahe $\frac{4}{3}$ ML von einer he-

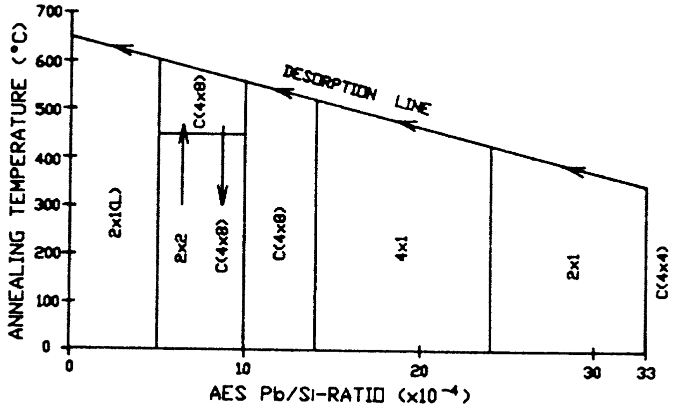


Abbildung 6.1: Schematisches Raumtemperatur-Phasendiagramm des Systems Pb/Si(001) von Zhao et al. . Ein Pb/Si -Verhältnis von 1×10^{-3} entspricht 0,6 ML (aus [116]).

xagonalen und anschließend einer gestreiften inkommensurablen Phase. Eine kommensurable dichtgepackte $\sqrt{3}$-Phase existiert nicht. Im Unterschied zur inkommensurablen Phase der bleibedeckte Ge(111)-Oberfläche sind die Domänenwände beider inkommensurabler Phasen der Si(111)-Oberfläche *leicht*, d. h. die Pb-Dichte ist geringer als $\frac{4}{3}$ ML. Die Domänenwandstrukturen im Si- und Ge-System sind verschiedenen Ursprungs. Für Pb/Ge(111) liegt die Ursache für die Inkommensurabilität im Einbau zusätzlichen Bleis, so daß die Adsorbatlage über den kommensurablen Wert hinaus (anisotrop) komprimiert wird. Im Falle von Pb/Si(111) ist die Inkommensurabilität auf die große Gitterfehlanpassung zwischen Substrat- und Adsorbatgitter zurückzuführen [94].

6.1.2 Pb/Si(001)

Zur Adsorption von Blei auf den technologisch bedeutenderen (001)-Oberfläche von Si sowie auch von Ge wurde vergleichsweise wenig veröffentlicht. Die erste Untersuchung datiert auf das Jahr 1989. Le Lay et al. untersuchten die Adsorption von Blei auf Si(001) mittels UPS, LEED, SEM und Augerelektronenspektroskopy (*auger electron spectroscopy*, AES) [114] und wenig später studierten Hricovini et al. die Bleiadsorption auf Si(001) und Ge(001) mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (*x-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) [115]. Beide Gruppen berichten, daß die Oberflächen für alle Pb-Bedeckungen (2×1)-rekonstruiert bleiben. Mit steigender Bedeckung werden die Dimerbindungen des Substrates aufgebrochen und die Oberflächenatome des Substrats binden an die Bleiatome .

1992 führten Zhao, Jian und Yang am Systems Pb/Si(001) eine ausführliche LEED-Studie in Abhängigkeit von der Bleibedeckung und der Temperatur durch [116]. Sie finden mit steigender Bedeckung von 0,3 ML bis 2,1 ML die Rekonstruktionen (2×2), $c(4 \times 8)$, (4×1), (2×1) und $c(4 \times 4)$. Das schematische Phasendiagramm für das System Pb/Si(001) ist in Abb. 6.1 wiedergegeben.

1994 wurden am System Pb/Si(001) zwei voneinander unabhängig durchgeführte STM-Untersuchungen veröffentlicht. Beide Gruppen beobachten mit steigender Bleibedeckung bei RT die Rekonstruktionen (2×2), $c(4 \times 8)$, (2×1) und $c(4 \times 4)$, kommen aber trotz ähnlicher STM-Abbildungen zu abweichenden Strukturmodellen. Nach Itoh et al. [117] weist die (2×2)-Rekonstruktion eine Sättigungsbedeckung von 0,5 ML auf. Gebuckelte Pb-Dimere liegen zwischen den Dimerreihen des Substrates, wobei die Pb-Dimere parallel zu den Si-Dimeren ausgerichtet sind. Ist das Buckling von Reihe zu Reihe in Phase, wird eine (2×2)-Struktur gebildet, ist das Buckling außer Phase, hat die Struktur eine (4×2)-Periodizität.

Itoh's Modell der $c(4 \times 8)$-Rekonstruktion sieht eine Sättigungsbedeckung von 0,75 ML vor. Die Pb-Dimere sind in der $c(4 \times 8)$-Struktur ebenfalls parallel zu den Si-Dimeren orientiert, wobei ein Teil der Substrat-Dimere bereits aufgebrochen ist. Mit steigender Bedeckung tritt zur $c(8 \times 4)$-Phase eine (2×1)-Phase in Koexistenz, der eine Sättigungsbedeckung von 2,0 ML zugeschrieben wird. Die (2×1)- Struktur wird gemäß Itoh et al. von zwei vollständigen pseudomorphen Pb(001)-Lagen gebildet, wobei die obere Lage dimerisiert, aber nicht gebuckelt ist. Der Strukturvorschlag für die $c(4 \times 4)$-Rekonstruktion sieht zusätzlich zur Pb-Doppellage einzelne Pb-Adatome in der dritten Lage vor und entspricht einer Sättigungsbedeckung von 2,25 ML.

Li et al. beobachten wie Itoh et al. eine (2×2)-Rekonstruktion bei 0,5 ML, die sie Reihen von Pb Dimeren zuordnen, welche parallel zu den darunterliegenden Si-Dimeren orientiert sind [118]. Der $c(4 \times 8)$-Rekonstruktion weisen sie ebenfalls eine Bedeckung von 0,75 ML zu, folgen aber einem Strukturvorschlag von Baski et al. für die Zinn-induzierte Si(001)$c(4 \times 8)$-Rekonstruktion, wonach die $c(4 \times 8)$-Rekonstruktion aus alternierend gebuckelten Adsorbat-Dimere in orthogonaler Orientierung zu den Dimeren des Substrats aufgebaut ist. Die (2×1)-Rekonstruktion interpretieren sie als eine einzelne pseudomorphe (001)-Lage symmetrisch dimerisierter Pb-Atome. Die $c(4 \times 4)$-Rekonstruktion entspricht nach ihrem Strukturmodell einer Sättigungsbedeckung von 1,25 ML und beinhaltet Pb-Dimere in einer zweiten Adsorbatlage auf einer pseudomorphen Lage gebuckelter Pb-Dimere. Ferner wurde das 3-dimensionale Wachstum von Pb Inseln bei höheren Bleibedeckungen eingehend mit LEEM (Low Energy Electron Microscopy) untersucht. Die (4×1)-Rekonstruktion, die Zhao et al. zwischen 1,0 und 1,5 ML beobachteten, wurde weder von Li et al. noch von Itoh et al. beobachtet.

Kürzlich untersuchten Veuillen et al. [119] die Adsorption geringer Mengen von Pb (0,1 ML) auf Si(001)-Oberflächen mit STM. Nach der Deposition bei Raumtemperatur werden einzelne 1-dimensionale Ketten von Pb-Dimeren beobachtet, während bei höheren Temperaturen die Ketten zu zweidimensionalen Inseln mit (3×2)-Periodizität agglomerieren.

6.1.3 Pb/Ge(001)

Nach den Untersuchungen von Hricovini et al. mit XPS [115] wurde das System Pb/Ge(001) erstmals ausführlich 1993 von Zhang et al. [121] untersucht. Auf der Grundlage ihrer LEED-, AES- und Energieverlustspektroskopie (*electron energy loss spectroscopy*, EELS)-Studie erstellen sie für das System Pb/Ge(001) ein schematisches Phasendiagramm (Abb. 6.2), daß in seiner Komplexität das Diagramm des Systems Pb/Si(001) deutlich übersteigt.

Nach Deposition bei Raumtemperatur wurden mit steigender Pb-Bedeckung unterhalb 0,5 ML eine $c(4 \times 2)$-Phase, bis 1 ML eine $c(4 \times 8)$-Phase, zwischen 1.3 und 1,7 ML eine "(3×6)"- (oder (2103)) und oberhalb 1,7 ML eine (4×1) -Phase mit zusätzlichen schwachen Achtel-Reflexen beobachtet. Die $c(4 \times 8)$-Rekonstruktion ist metastabil und geht nach Tempern oberhalb 300 °C irreversibel in eine (5×1)-Rekonstruktion über. Die hoch bedeckten Phasen "(3×6)" und (4×1) wie auch die niedrig bedeckte $c(4 \times 2)$-Phase machen einen reversiblen Hochtemperatur(HT)-Phasenübergang zu einer (2×1)-Rekonstruktion. Die (5×1)-Rekonstruktion dagegen macht einen HT-Phasenübergang zu einer (1×1)-Struktur. Darüber hinaus wurde beobachtet, daß sich die "(3×6)"-Rekonstruktion ohne weitere Pb-Deposition bei Raumtemperatur in die (4×1)-Rekonstruktion umwandeln kann, wobei die Zeitdauer bis zur Umwandlung von der Pb-Bedeckung abhängt. Nach kurzem Tempern geht die (4×1)-Phase in die "(3×6)"-Rekonstruktion über, die sich ihrerseits wieder in die (4×1)-

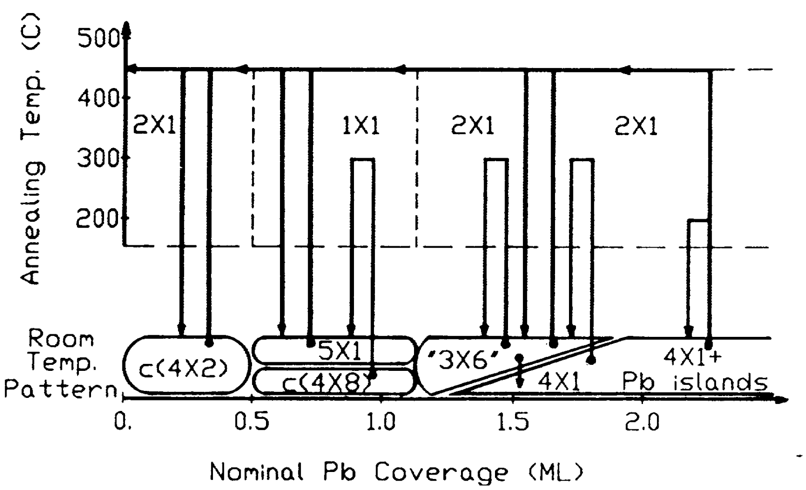


Abbildung 6.2: Schematisches Phasendiagramm des Systems Pb/Ge(001) von Zhang et al.(aus [121]).

Phase transformieren kann.

Neben der Studie von Zhang et al. waren uns zum Zeitpunkt unserer Messungen die vorläufigen Ergebnisse der LEED- und SXRD-Messungen von Jahns et al. bekannt. Sie finden für die (5×1)-Rekonstruktion im wesentlichen eine pseudomorphe Pb(001)-Lage auf dem Ge(001)-Substrat, während die "(3×6)"- und (4×1)-Rekonstruktionen jeweils eine verzerrte dichtgepackte Pb(111)-Lage aufweisen [122]. Darüber hinaus beobachteten sie, daß die "(3×6)"-Rekonstruktion bei der Temperatur flüssigen Stickstoffs in eine "(6×6)" (oder (2106)) -Rekonstruktion übergeht.

Nach Abschluß unserer Messungen wurden STM-Messungen an Pb/Ge(001) von W. S. Yang et al. veröffentlicht [123, 124]. Ihre Ergebnisse und Interpretationen werden in der folgenden Abschnitten zusammen mit unseren Messungen ausführlich diskutiert. Ein großer Teil der im folgenden dargestellten Ergebnisse unserer STM- und LEED-Untersuchungen an den Pb-bedeckten Ge(001)-Oberflächen sind bereits in Ref. [125] und Ref. [126] veröffentlicht.

6.2 Probenpräparation

Für unsere Untersuchungen an den Adsorbatsystemen Pb auf Ge(001) und Pb auf Si(001) verwendeten wir als Substrate Ge(001)(2×1) bzw. Si(001)(2×1) Oberflächen, welche wie in Abschnitt 5.5 beschrieben präpariert wurden. Vor dem Aufdampfen des Adsorbates wurden die Qualität der Substratoberflächen eingehend mit LEED, RHEED und STM geprüft. Das Blei wurde in einer speziell konstruierten Verdampferzelle mit PBN-Tiegel verdampft [127]. Die Aufdampfrate wurde mit Hilfe eines Schwingquarzes sowie anhand von STM-Bildern von Proben mit niedriger Bleibedeckung bestimmt und lag bei einer Ofentemperatur von ca. 590°C bei etwa 5×10^{-3} ML/s. Dabei wird 1 ML (Monolage) als ein Pb-Atom pro (1×1) Substrat-Elementarzelle definiert, d.h. 1 ML entspricht $6,78 \times 10^{14}$Atomen/cm^2 auf Si(001) und $6,24 \times 10^{14}$Atomen/cm^2 auf Ge(001). Die Probentemperaturen wurden für Temperaturen oberhalb 400 °C mit einem Pyrometer gemessen und darunter über die aufgenommene Heizleistung abgeschätzt. Die Wachstums- und Temperprozesse wurden *in situ* mit RHEED überwacht. Auf die Ge(001)-Oberfläche wurde das Blei bei Raumtemperatur aufgedampft und anschließend gegebenenfalls nachgetempert. Für die Präparation der (1×5)-Rekonstruktion und der "Rauhen Phase" wurde zur besseren Kontrolle der Präparation während des Aufdampfens eine Substrattemperatur von 300 °C gewählt.

Auf der Si(001)-Oberfläche stellten sich die erwarteten Pb-induzierten Überstrukturen erst nach Tempern der Proben ein. Deshalb wurden zunächst etwa zwei Monolagen Pb kalt aufgedampft und die Proben anschließend bei 400–500 °C geheizt, bis ein $c(8 \times 4)$-RHEED-Bild beobachtet wurde. Die Si(001)$c(8 \times 4)$-Pb Oberfläche bildete jeweils den Ausgangspunkt für weitere Deposition bei RT. Vor den Messungen mit LEED und STM wurden die Si(001)-Proben bei $\sim$ 200 °C getempert, was nach den RHEED-Beobachtungen den Ordnungsgrad der Oberflächen deutlich verbesserte.

Während der gesamten Präparation blieb der Druck in der Aufdampfkammer unter 2×10^{-10} mbar. Die Substrate konnten durch einen Sputter-Anneal-Zyklus oder durch einfaches Aufheizen der Proben auf ~ 500 °C für Ge(001) bzw. ~ 900 °C für Si(001) vollständig gereinigt werden.

6.3 Pb/Ge(001): Messungen und Diskussion

6.3.1 Das Präparationsdiagramm

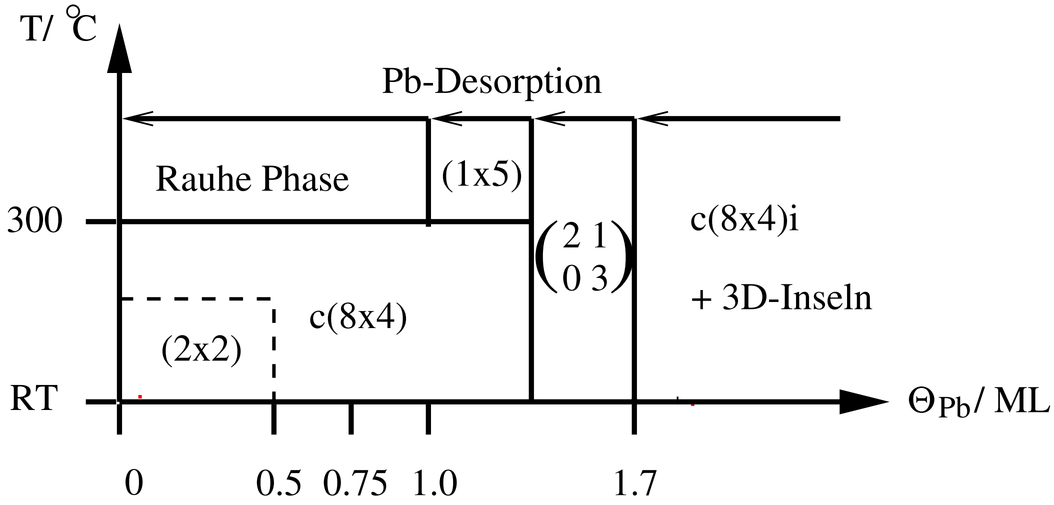


Abbildung 6.3: Schematische Übersicht über die Präparation der bei Raumtemperatur stabilen Phasen des Systems Pb/Ge(001) in Abhängigkeit von der Bleibedeckung und der Temperatur des Temperns.

In Abbildung 6.3 sind unsere LEED-, RHEED- und STM-Beobachtungen in Bezug auf die Präparation der bei RT stabilen Rekonstruktionen des Systems Pb/Ge(001) in Abhängigkeit von der Pb-Bedeckung und der maximalen Temperatur während der Präparation zusammengefaßt. Um das Diagramm trotz seiner Komplexität übersichtlich zu halten, wurde auf die Abbildung der Koexistenzbereiche der Phasen verzichtet. Durch Aufdampfen bei RT bilden sich mit steigender Pb-Bedeckung auf der reinen (2×1)+$c(4 \times 2)$-rekonstruierten Ge(001)-Oberfläche zunächst Domänen mit (2×2)-Rekonstruktion, die lokal eine Pb-Bedeckung von 0,5 ML aufweisen. Gemeinsam mit der (2×2)-Domänen wurden immer auch Domänen der nächst dichteren $c(8 \times 4)$-Rekonstruktion beobachtet. Wegen der Koinzidenz der Reflexe beider Phasen und der hohen Dichte von Antiphasengrenzen in der (2×2)-rekonstruierten Bereichen kann die (2×2)-Struktur nur schwer mit den beugenden Verfahren LEED und RHEED identifiziert werden. Bei einer Bedeckung von 0,75 ML ist die Oberfläche vollständig $c(8\times4)$-rekonstruiert und zeigt anschließend eine Koexistenz der $c(8\times4)$-Phase mit der $\begin{pmatrix} 2 & 1 \\ 0 & 3 \end{pmatrix}$-Phase (im folgenden (2103) genannt) bis zur deren Sättigungsbedeckung von $\frac{5}{3}$ ML. Eine nur wenig höhere Bleibedeckung führt zu einer inkommensurablen $c(8\times4)$i-Phase, die nach den LEED- und RHEED-Beobachtungen auch nach Deposition von mehr als zehn Monolagen zwischen den 3D Pb-Inseln erhalten bleibt (Stranski-Krastanov-Wachstumsmodus). Eine zweite kommensurable $c(8\times4)$-Phase bei hoher Bedeckung, wie von Yang et al. [123, 124] beschrieben wurde, wurde von uns trotz systematisch variierter Präparationsbedingungen nicht beobachtet.

Die (2×2)-Phase ist metastabil und geht durch Heizen oberhalb 200 °C irreversibel in die $c(8\times4)$-Struktur über. Die $c(8\times4)$-Phase ist ihrerseits gegen Heizen oberhalb 300 °C instabil und transformiert bei Bleibedeckungen ≤ 1 ML in die (1×5)-Struktur. Heizen bei einer Bleibedeckung unterhalb 1 ML führt nicht zu einer Koexistenz von (1×5)-rekonstruierten Domänen mit der reinen Oberfläche, sondern im wesentlichen zu einer Aufrauhung der Oberfläche ("Rauhe Phase").

Für die höher bedeckten Phasen wurden oberhalb ~ 300 °C folgende Phasenübergänge beobachtet: (2103) $\leftrightarrow$ (2×1), $c(8\times4)$i $\leftrightarrow$ (2×1) und $(1\times5)\leftrightarrow(1\times1)$. Diese Phasenübergänge sind reversibel, d. h. die Phasen bilden sich nach dem Abkühlen wieder zurück, sofern während des Heizens nicht merklich Pb desorbiert wurde. Für die $c(8\times4)$i-Rekonstruktion wurde beobachtet, daß die Struktur der Oberfläche durch Abkühlen zunächst von einer (2×1)-Struktur in die (2103)-Struktur und verzögert in die $c(8\times4)$i-Struktur zurücktransformiert wird. STM-Messungen zeigen, daß durch das Tempern der Proben irreversibel Antiphasendomänengrenzen ausheilen und die Einzelstufen der (001)-Terrassen zu Stufenbündeln oder Mikrofacetten zusammenlaufen.

LEED-Bilder der Rekonstruktionen $c(8\times4)$, (2103), $c(8\times4)$i, (1×5) und der Rauhen Phase sind in den Abbildungen 6.4-6.7 wiedergegeben.

Unsere Beobachtungen zur Präparation der Pb-induzierten Rekonstruktionen der Ge(001)-Oberfläche stimmen gut mit den Ergebnissen von Zhang et al. [121] überein. Wir wählen jedoch in der Bezeichnung der Strukturen eine andere Abfolge der Basisvektoren. Mit Hilfe des STM konnte von uns die Orientierung der Überstruktureinheitszellen relativ zur (2×1)-Überstruktur der reinen Ge(001)-Oberfläche bestimmt werden. Diese Information soll zusätzlich zu den Dimensionen der Einheitszellen in die Bezeichnung der Überstruktur einfließen. Die Reihenfolge der Vektoren in der Bezeichnung wird im folgenden die Orientierung der Überstrukturzelle zum (2×1)-rekonstruierten Substrat angeben. Die von Zhang et al. $c(4\times8)$, (5×1) und "(3×6)" genannten Rekonstruktionen werden in unserer Notation deshalb in $c(8\times4)$, (1×5) und (2103) (Matrixnotation) umbenannt.

Es wird angenommen, daß die von Zhang et al. beobachtete (4×1)-Rekonstruktion der inkommensurablen $c(8\times4)$i Struktur entspricht, deren dominierende Reflexe gerade ein (4×1)-Beugungsbild ergeben. Neu gegenüber den Beobachtungen von Zhang et al. ist die Entdeckung der (2×2)-Rekonstruktion und der "Rauhen Phase". Das schwache $c(4\times2)$ LEED-Bild, welches Zhang et al. unterhalb 0,5 ML beobachteten, ist möglicherweise auf defektinduziertes Buckling der reinen Ge(001) Dimerreihen zurückzuführen oder auf ein bevorzugtes Auftreten der $c(4\times2)$-Variante der (2×2)-Struktur, welche von Yang et al. [124] mit STM beobachtet wurde. In Übereinstimmung mit unserer Untersuchung finden Yang et al. in ähnlichen Bedeckungsbereichen die Überstrukturen $c(8\times4)$, (2103) und (1×5). An Stelle der von uns beobachteten inkommensurablen $c(8\times4)$i Struktur finden Yang et al. eine kommensurable

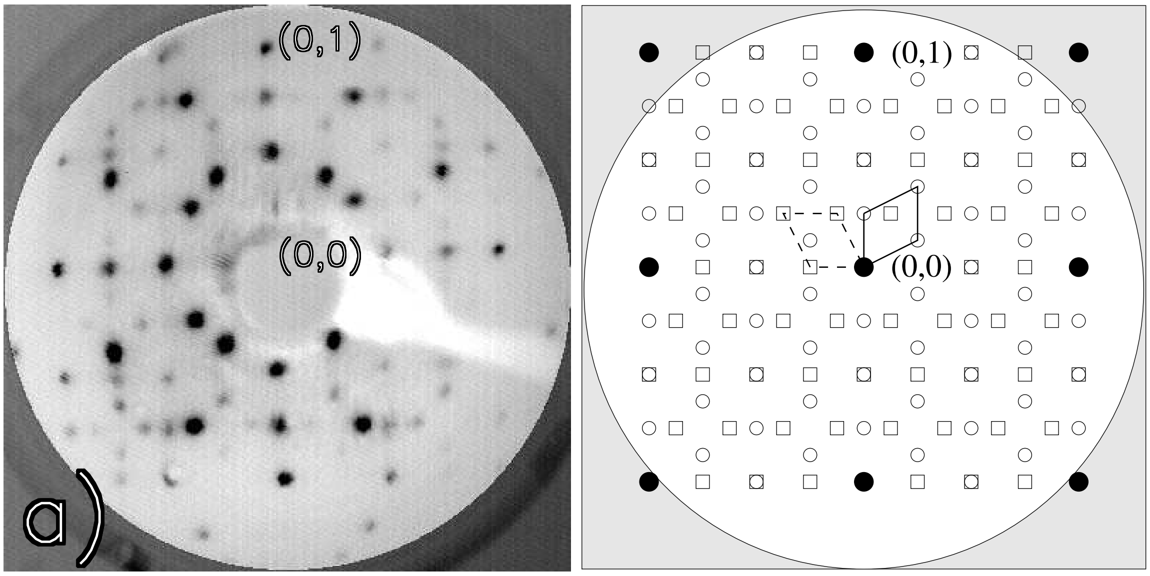


Abbildung 6.4: LEED-Bild der Ge(001)c(8 × 4)-Pb Rekonstruktion (links) und seine schematische Repräsentation (rechts). Es wurden 0,75 ML Pb bei RT aufgedampft, die Elektronenenergie beträgt 32,7 eV. Im schematischen Bild sind die ganzzahligen Gitterpunkte als ausgefüllte Kreise und gebrochenzahlige Gitterpunkte der zwei Richtungsdomänen als offene Symbole dargestellt.

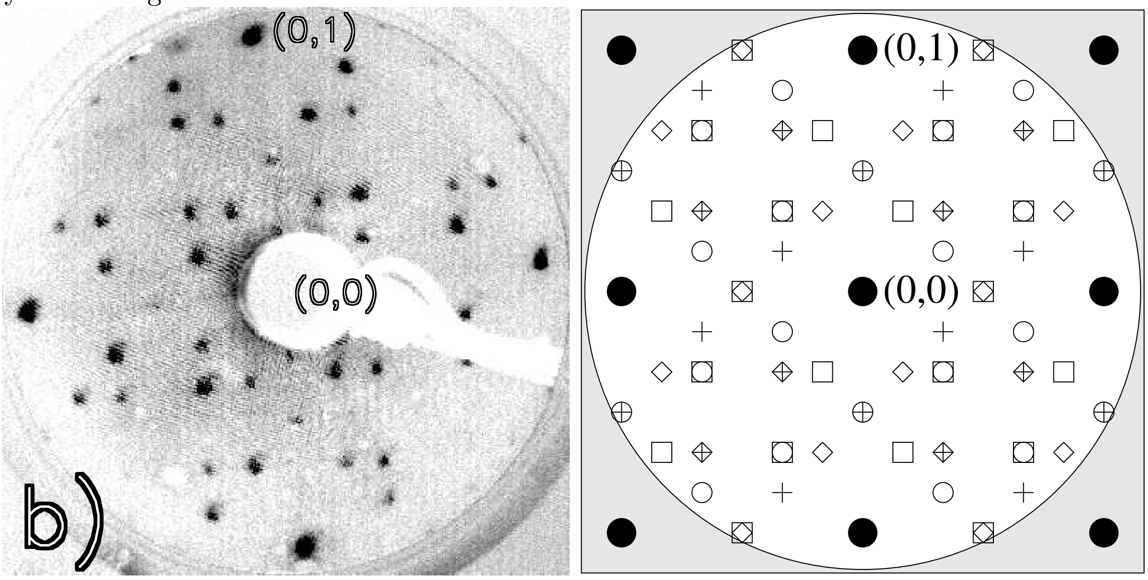


Abbildung 6.5: LEED-Bild der Ge(001)(2103)-Pb Rekonstruktion (links) und seine schematische Repräsentation (rechts). Es wurden 1,6 ML Pb bei einer Substrattemperatur von 350 °C aufgedampft. Die Elektronenenergie beträgt 22,7 eV. Das LEED-Bild setzt sich aus vier Richtungsdomänen zusammen.

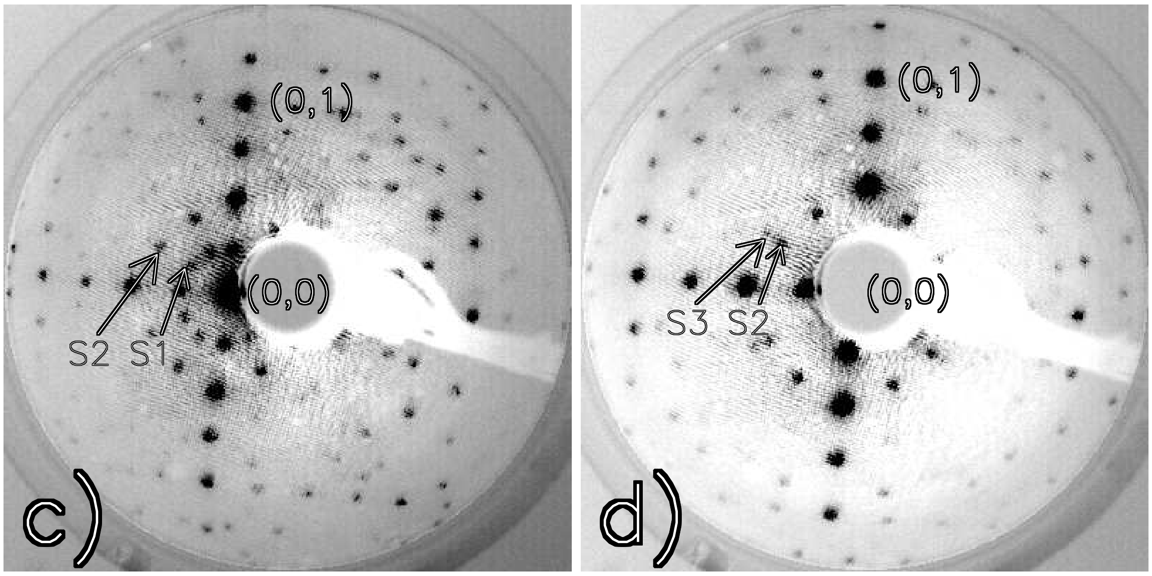


Abbildung 6.6: LEED-Bilder der c(8 × 4)i-rekonstruierten Ge(001)-Oberfläche nach dem Aufdampfen von 2 ML Pb bei 150 °C. Neben starken viertelzahligen Reflexen sind weitere gebrochenzahlige Reflexe S1, S2 und S3 zu erkennen, deren Intensität stark von der Elektronenenergie abhängig ist. Die Energie beträgt in (c) 41,0 eV und in (d) 30,8 eV.

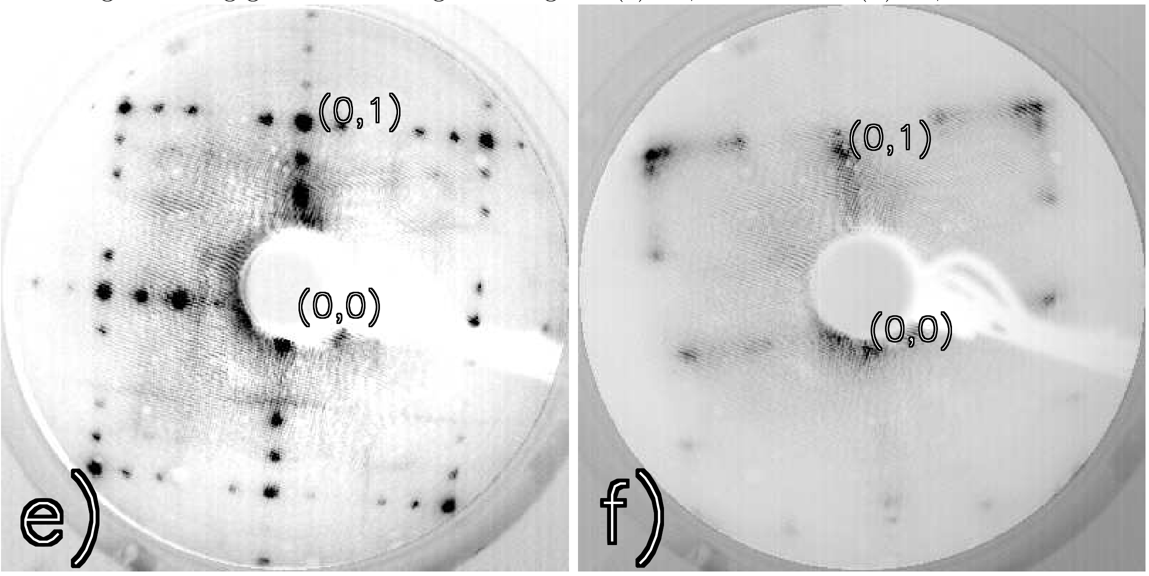


Abbildung 6.7: LEED-Bilder der Ge(001)(1 × 5)-Pb Rekonstruktion (e) und der Rauhen Phase(f). Für die Präparation der (1 × 5)-rekonstruierten Ge(001)-Oberfläche wurden 1,0 ML Pb bei 300 °C aufgedampft. Für die Rauhe Phase wurden 0,25 ML Pb bei RT deponiert und bei 300 °C nachgetempert. Die Elektronenenergie beträgt in (e) 42,5 eV und in (f) 39,0 eV.

Struktur, die sie zur Unterscheidung von der niedrigbedeckten c(4×8)-Struktur c$(4 \times 8)\beta$ nennen. Im Bereich des Phasenübergangs zwischen der (2103)- und der c$(4 \times 8)\beta$-Phase beobachteten sie weitere Rekonstruktionen, u. a. eine $c(12 \times 5)$-Rekonstruktion.

6.3.2 Ge(001)(2×2)-Pb

Zu Beginn werden die Resultate unserer STM-Messungen an der (2×2)-Rekonstruktion dargestellt. Nach dem Aufdampfen von 0,1 ML Pb bei RT wurden mit den beugenden Verfahren RHEED und LEED gegenüber dem Bild der reinen Ge(001)-Oberfläche keine wesentlichen Änderungen bemerkt. Die STM-Übersichtstopographie in Abb. 6.8 zeigt dagegen auf den großen flachen Ge(001)(2×1)-Terrassen zusätzlich helle, bemerkenswert elongierte Inseln. Das Verhältnis der Länge zur Breite der Inseln (Aspekt-Verhältnis) kann 15:1 und mehr betragen.

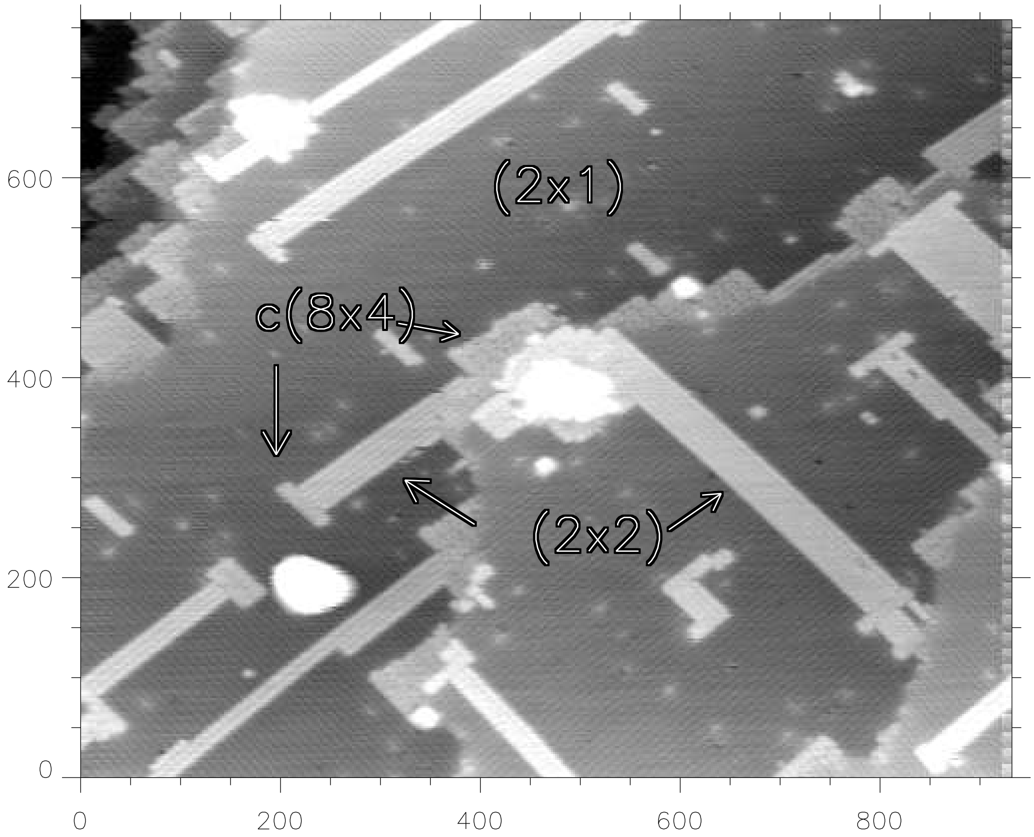


Abbildung 6.8: STM-Topographie einer Ge(001)-Oberfläche nach dem Aufdampfen von 0,5 ML Pb bei RT. Die hellen Bereiche entsprechen (2×2)- und c(8×4)-Domänen. Sie sind von der reinen Ge(001)(2×1)-Oberfläche umgeben ($U = -0,6\ V,\ I = 1,0\ nA$).

In höherer Auflösung wie in Abb. 6.9 sind zwischen den hellen Bereichen die (2×1)- und c(4×2)-rekonstruierten Dimerreihen der reinen Ge(001)-Oberfläche zu erkennen. Die lange Seite der hellen Domänen verlaufen stets senkrecht zu den Ge-Dimerreihen. Die hellen Domänen sind (2×2)-rekonstruiert und weisen eine Erhöhung pro (2×2)-Elementarzelle auf. Die gemessene Höhendifferenz von $\sim 1,6$ Å zwischen den (2×2)-rekonstruierten Bereichen und den Ge-Dimerreihen legt nahe, daß die (2×2)-rekonstruierten Domänen eine zusätzliche Lage (Adlage) auf der obersten Ge-Lage bilden. Die Korrugation entlang der schmalen Seiten der (2×2)-Domänen beträgt typisch $\sim 0,8$ Å.

Zur Bestimmung der Position der Erhöhungen der (2×2)-Rekonstruktion relativ zum Substrat ist ein Ausschnitt aus Abb. 6.9 in Abb. 6.10 vergrößert dargestellt. Zur Erhöhung des Kontrastes wird eine verdoppelte Grauwerttabelle benutzt, d.h. die Höhe wird durch zwei aufeinanderfolgende Helligkeitsfolgen von schwarz nach weiß wiedergegeben. Die eingezeichneten starken Linien verlaufen entlang der Mitte zweier benachbarter Ge-Dimerreihen. Die schwachen Linien verbinden Maxima der (2×2)-Domänen. Die Maxima der (2×2)-Struktur sind gegenüber der Ge-Dimerreihen um $\sim \frac{1}{4}\ a$ verschoben, wobei die Richtung der Verschiebung in dieser Richtung von Erhöhung zu Erhöhung wechseln kann. Senkrecht zur Richtung der Ge-Dimerreihen sind die Maxima der (2×2)-Struktur dagegen streng hintereinander angeordnet und die Verschiebung der Maxima zu den Dimerreihen ist über viele Elementarzellen in Phase.

Ist die Verschiebung der Erhöhungen auch parallel zu den Ge-Dimerreihen in Phase, ergibt sich lokal eine (2×2)-Periodizität. Sind die Verschiebungen der Erhöhungen in Richtung der Ge-Dimerreihen gegenphasig, ergibt sich eine (2×4)-Periodizität. Die Verschiebung der Erhöhungen relativ zu den Ge-Dimerreihen wie auch die Beobachtung, daß die Erhöhungen nicht einheitlich stark ausgebildet sind, kann durch das Modell in Abb 6.11 erklärt werden.

Das Modell sieht eine weiterhin vollständig dimerisierte Substratoberfläche vor. In der Mitte zwischen den Dimerreihen des Substrats sind Pb-Dimere angeordnet, die alle verbleibenden Dangling Bonds der Substratatome absättigen. Die Anordnung der Dimere auf dem Substrat besitzt (2×2)-Periodizität. Die Verschiebung der Erhöhungen im STM-Bild relativ zur Mitte der Dimerreihen des Substrats und untereinander ergibt sich aus dem Umstand, daß die Pb-Dimere gebuckelt sind und die Erhöhungen nicht über der Position des Pb-Dimers lokalisiert sind, sondern über der Position eines der beiden Dimer-Atome.

Analog zur Argumentation für das Buckling der Dimere der reinen Si(001)- und Ge(001)-Oberflächen (vgl. Kap. 5) erscheint ein Buckling der Pb-Dimere wahrscheinlich. Die Pb-Atome besitzen vier Valenzelektronen, sind aber nur an drei Nachbaratome gebunden. Die totale Energie eines symmetrischen Dimers aus sp^3-hybridisierten Atomen kann deshalb durch eine Jahn-Teller-Verzerrung gesenkt werden [130]. Die Symmetrie wird durch eine geometrische Umordnung gebrochen, welche mit einem Ladungstransfer zwischen den Atomen des Dimers verbunden ist. Die Verschiebung der Position der Erhöhungen zueinander um 0,5 a entspricht also einer Umkehr der Richtung des Bucklings. Die Resultate unserer Messungen an der (2×2)-Struktur wurden durch die STM-Untersuchung von Yang et al. [124] bestätigt. Darüber hinaus konnten sie in ihren Messungen beide Atome des gebuckelten Dimers getrennt auflösen, wodurch obiges Modell der (2×2)-Rekonstruktion weiter gestützt wird.

Das Buckling der Pb-Dimere in der (2×2)-Struktur unterscheidet sich von dem der Ge- und Si-Dimere auf den reinen (001)-Oberflächen in drei Punkten. Das Buckling der Pb-Dimere befindet sich entlang der Dimerreihen und insbesondere senkrecht dazu bevorzugt in Phase. Die Wechselwirkung der Dimere entlang der Dimerreihen ist schwächer als senkrecht dazu. Die Pb-Dimere sind offenbar komplett statisch gebuckelt. Durch einen Vergleich mit den entsprechenden Beobachtungen an der c(8×4)-Phase, die im folgenden Abschnitt 6.3.3 besprochen wird, lassen sich die ersten beiden Punkte darauf zurückführen, das die Pb-Dimere in der (2×2)-Struktur im Vergleich zu den Si- und Ge- Dimeren und den Pb-Dimeren in der c(8×4)-Struktur einen doppelten Abstand besitzen und die Orientierung der Dimere relativ zur nächst tieferen Lage parallel und nicht orthogonal ist.

(2×2)-Rekonstruktionen mit einer Sättigungsbedeckung von 0.5 ML wurden für alle

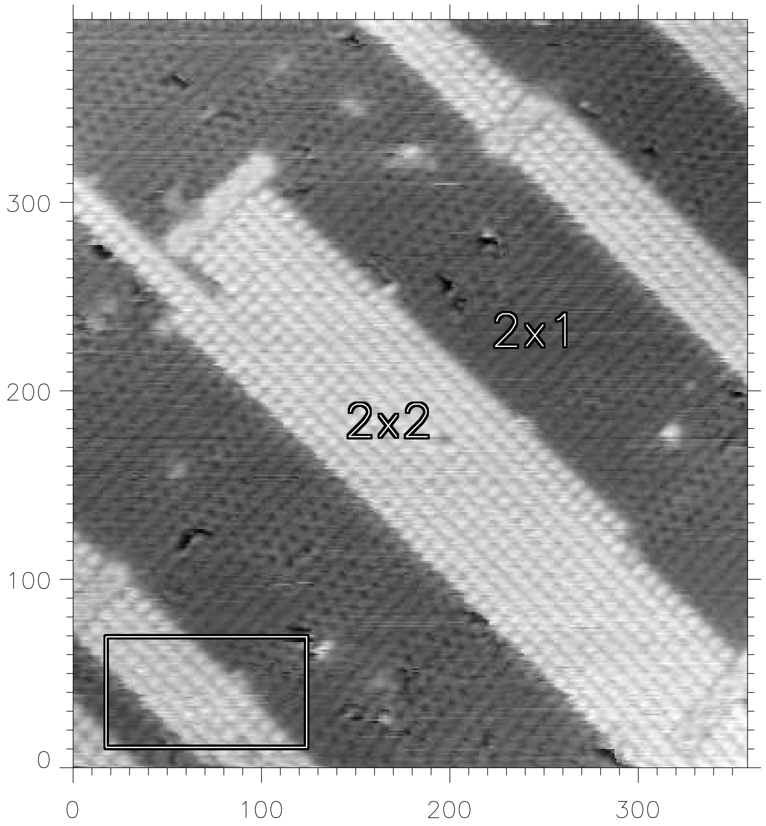


Abbildung 6.9: STM-Topographie der Oberfläche aus Abb. 6.8 mit höherer Auflösung. Die (2×2)-Domänen verlaufen senkrecht zu den Ge-Dimerreihen. Der Ausschnitt unten links (Kasten) ist in Abb. 6.10 vergrößert dargestellt ($U = -0,9\ V,\ I = 1,6\ nA$).

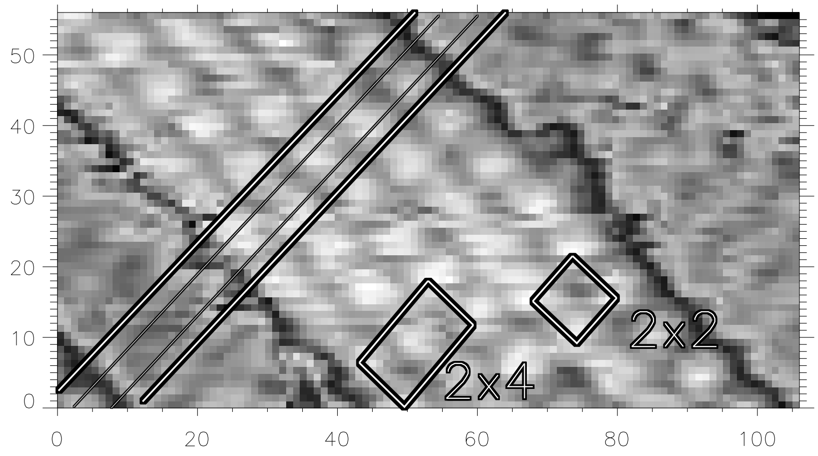


Abbildung 6.10: Ausschnittsvergrößerung aus Abb. 6.9 unter Verwendung einer doppelten Grauwerttabelle. Die starken Linien bilden eine Verlängerung der Ge-Dimerreihen. Die schwachen Linien verbinden die Erhöhungen der Adsorbatlage. (2×2)- und (2×4)-Einheitszellen sind eingezeichnet.

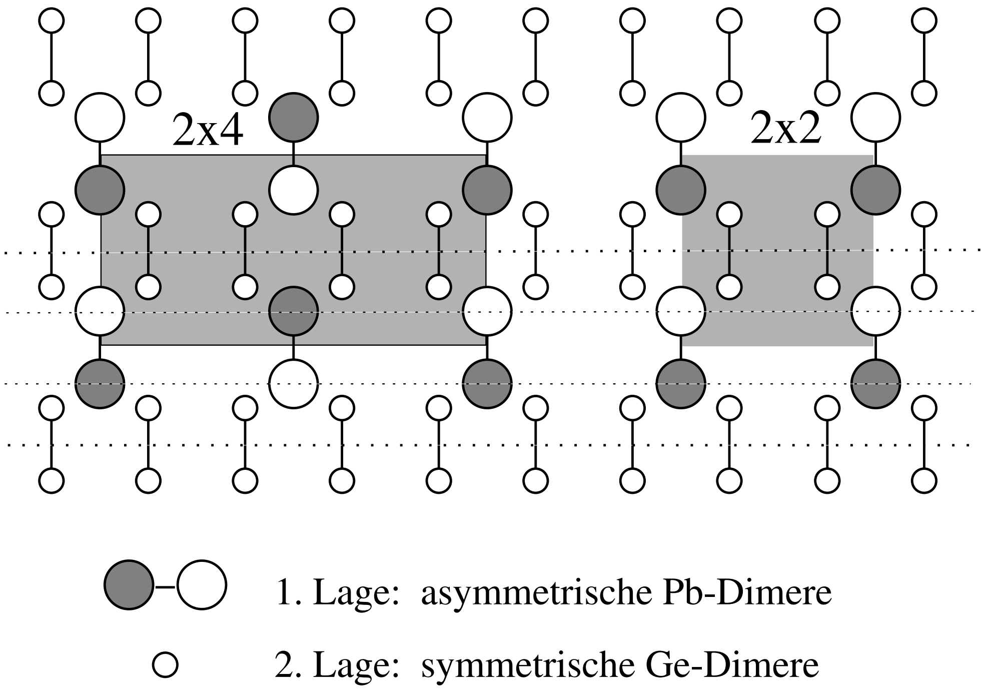


Abbildung 6.11: Schematisches Modell der Ge(001)(2 × 2)-Pb Rekonstruktion mit (2 × 4)-Variante. Die gepunkteten Linien entsprechen den durchgezogenen Linien in Abb. 6.10.

untersuchten Adsorbatsysteme der Gruppe-III Elemente Al [166], Ga [178] und In [186, 198] und der schweren Gruppe-IV Elemente Sn [133] und Pb [116, 129] auf Si(001)- und Ge(001)-Oberflächen beobachtet. Die (2×2)-Rekonstruktionen nehmen damit auf den (001)-Oberflächen eine ähnlich universelle Stellung ein wie die $\sqrt{3}$-Rekonstruktionen mit Sättigungsbedeckung von $\frac{1}{3}$ ML auf den (111)-Oberflächen [146]. Die (2×2)- und $\sqrt{3}$-Rekonstruktionen treten für die gleiche Gruppe von Adsorbatsystemen auf, sie lassen sich als Adlage auf einer ebenen Substratoberfläche beschreiben und sie sind jeweils diejenigen Rekonstruktionen, die bei der niedrigsten Adsorbat-Bedeckung alle verbleibenden Dangling Bonds der Substratoberfläche absättigen können. Die Adsorbat-Atome der $\sqrt{3}$-Rekonstruktionen stellen jedoch Monomere dar und sind dreifach an Substratatome gebunden.

Soweit bekannt, können alle (2×2)-Rekonstruktionen dieser Systeme durch das gleiche (Grund-)Modell beschreiben werden. Die Mehrzahl der Untersuchungen wurden an den (2×2)-Strukturen der III/Si(001)-Systeme vorgenommen, deren Ergebnisse im Zusammenhang mit unseren Messungen am System In/Ge(001) ausführlich in Kap. 7 dargestellt werden. An dieser Stelle soll deshalb nur wenige Punkte vorweggenommen werden. Nachdem zunächst vorgeschlagen wurde, daß die Adsorbat-Dimere senkrecht zu den Substrat-Dimeren angeordnet sind, wie es pseudomorphem Wachstum entspräche, verdichteten sich in der Folgezeit die theoretischen und experimentellen Hinweise auf eine parallele Anordnung der Adsorbat-Dimere zu den Substrat-Dimeren. So ist auch die beobachtete Verschiebung der Erhöhungen in den Messungen der (2×2)-Strukturen der Systeme Pb/Si(001) und Pb/Ge(001) auf einfache Weise nur durch eine parallele Anordnung der Dimere zu erklären. Ein struktureller Unterschied zwischen den (2×2)-Rekonstruktionen der Gruppe-III Adsorbatsysteme zu denen der Gruppe-IV besteht darin, daß alle Valenzen der Gruppe-III Adsorbatatome bereits durch Bindungen zu den drei Nachbaratomen abgesättigt sind. Es wird kein Ladungstransfer zwischen den Dimeratomen erwartet und im Gegensatz zu den Messungen an den Systemen

Pb/Ge(001) und Pb/Si(001) wurden nur symmetrische Dimere und nahe der Sättigungsbedeckung ausschließlich die (2×2)-Rekonstruktion beobachtet.

Das Wachstumsverhalten der (2×2)-Domänen in Abhängigkeit von der Bedeckung und der Temperatur weist für die Adsorbate auf Si(001)- und Ge(001)-Oberflächen deutliche Unterschiede auf. Die Gruppe-III Elemente (Al,Ga,In) wie auch die Gruppe-IV Elemente (Sn,Pb) wachsen bei niedriger Bedeckung ($\sim 0,1$ ML) als einzelne Dimerstränge, die senkrecht zu den Si-Dimerreihen verlaufen. Brocks et al. beschreiben diesen Wachstumsmechanismus als polymerisationsähnlich [131, 132]. Durch Tempern oder fortgesetztes Aufdampfen bilden sich 2D-Inseln mit (3×2)-Periodizität. Die (3×2)-Struktur gleicht der (2×2)-Struktur, weist aber einen Abstand von $3a$ statt $2a$ zwischen den Adsorbat-Dimerketten auf. Größere (2×2)-Domänen finden sich erst für höhere Bedeckungen.

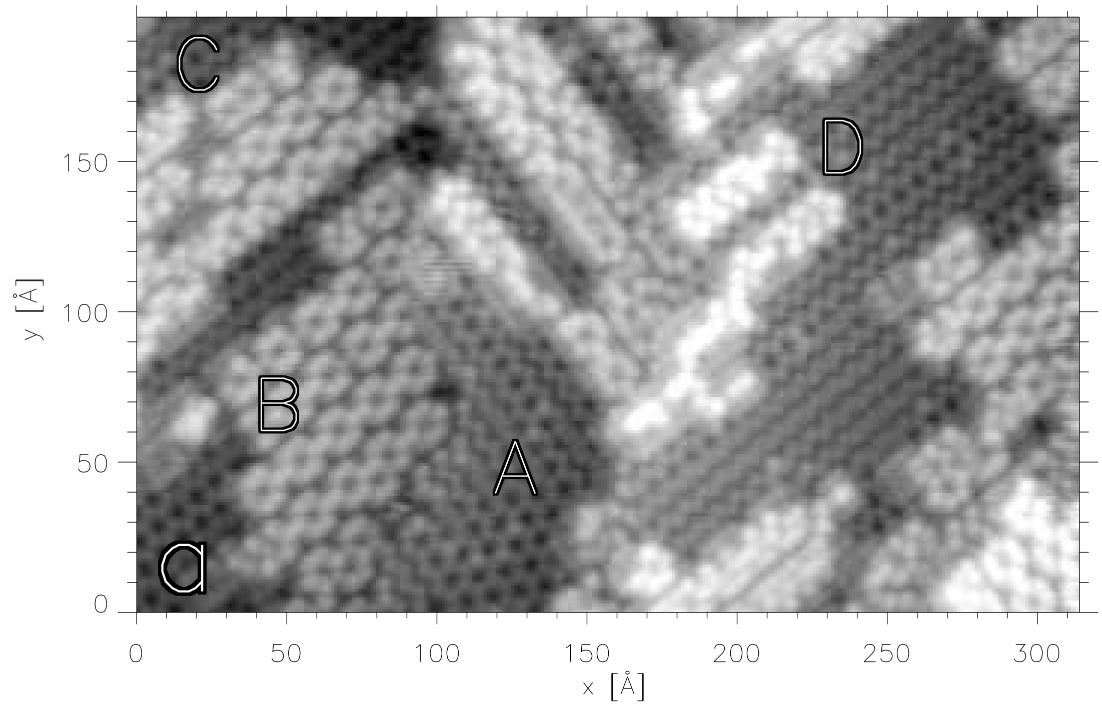
Auf der Ge(001)-Oberfläche wächst Pb (wie auch In) dagegen bereits bei niedrigen Bedeckungen und RT in Form 2-dimensionaler Inseln. Einzelne Dimerketten oder (3×2)-Domänen wurden nicht beobachtet. Folglich weisen die Adsorbat-Atome bzw. -Dimere auf der Ge(001)-Oberfläche im Vergleich zur Si(001)-Oberfläche eine höhere Beweglichkeit auf. Außerdem wurde für das System Pb/Ge(001) beobachtet, daß die (2×2)-Domänen an beiden Schmalseiten stets durch Stufenkanten des Substrats oder $c(8\times4)$-Inseln begrenzt werden (s. Abb. 6.8 und Ref. [123]). Dies deutet darauf hin, daß Pb-Dimere auf der Ge(001)-Oberfläche an den Kanten isolierter (2×2)-Domänen nicht fest eingebaut sind, sondern sich in einem Adsorptions-Desorptions-Gleichgewicht mit Pb-Dimeren befinden, die sich auf der Oberfläche bewegen und mit STM nicht abgebildet werden können. Analog zu dem von Brocks vorgeschlagene polymerisationsähnlichen Wachstumsmechanismus findet der Austausch primär an den Enden der Dimerketten statt. Die (2×2)-Domänen werden gegen ihre Auflösung vermutlich erst stabilisiert, wenn ihre Schmalseite bzw. die Enden der Dimerketten durch Stufenkanten oder (immobile) $c(8 \times 4)$-Einheiten terminiert werden.

6.3.3 Ge(001)c(8×4)-Pb

In Abschnitt 6.3.2 wurde gezeigt, daß bei RT-Deposition neben den Domänen der (2×2)-Rekonstruktion bereits bei niedrigen Bedeckungen (0,1 ML) $c(8 \times 4)$-rekonstruierte Bereiche koexistieren. Wie Abb. 6.8 zeigt, wachsen die $c(8 \times 4)$-Domänen bevorzugt an den unteren Stufenkanten der Ge-Terrassen (siehe Abb. 6.8). Die (2×2)-Struktur ist metastabil und wurde nur auf ungetemperten Proben beobachtet. Durch Heizen geht die (2×2)-Struktur irreversibel in die $c(8 \times 4)$-Struktur über.

Abbildung 6.12 zeigt zwei STM-Topographien einer Ge(001)-Oberfläche nach dem Aufdampfen von 0,4 ML Pb bei einer Probentemperatur von $\sim$ 200 °C. Die Bilder sind in einem Abstand von 15 min voneinander aufgenommen und zeigen beide den gleichen Ausschnitt der Probenoberfläche bei entgegengesetzter Polarität der Tunnelspannung (besetzte Zustände (a), unbesetzte Zustände (b)). Der Ausschnitt erstreckt sich über vier Ge-Terrassen und zeigt (4×2)- und (2×2)-rekonstruierte Ge-Dimerreihen (z. B. bei A) zusammen mit Domänen der $c(8 \times 4)$-Rekonstruktion (z. B. bei B). Der Anteil an symmetrisch erscheinenden (2×1)-rekonstruierten Ge-Dimerreihen ist im Vergleich zur reinen Ge(001)-Oberfläche verschwindend gering.

Die $c(8 \times 4)$-Struktur hat insbesondere in der Abbildung der besetzten Zustände (a) ein kettenartiges Aussehen. Die Ketten verlaufen parallel zu den Ge-Dimerreihen der gleichen Terrasse. Die Position der Ketten ist über den Gräben der Ge-Dimerreihen zentriert. Der Abstand der Kettenglieder entlang der Ketten wie auch der Abstand zwischen benachbarten Ketten beträgt $4a$ (16 Å). Benachbarte Ketten sind gegeneinander jeweils um ein halbes



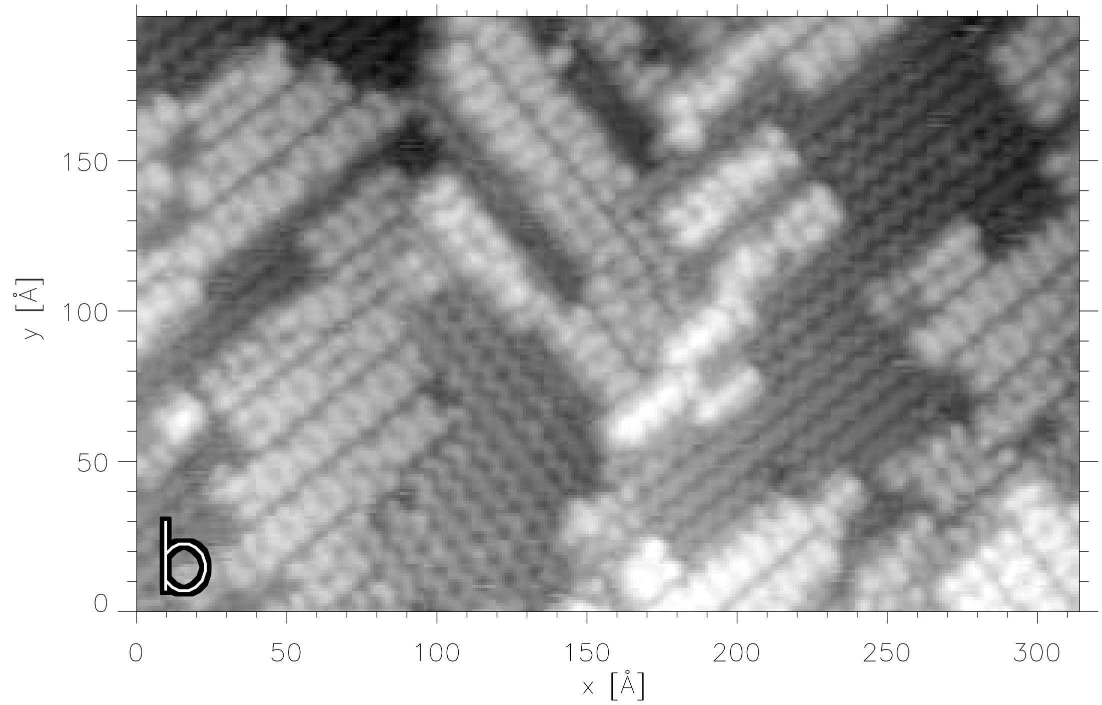


Abbildung 6.12: STM-Topographien des gleichen Ausschnitts einer Ge(001)-Oberfläche nach Aufdampfen von 0,4 ML Pb bei 200 °C in der Abbildung der besetzten Zustände (a) und der unbesetzten Zustände (b). Ge-Dimerreihen (A) koexistieren mit Domänen der c(8 × 4)-Rekonstruktion (B). Die Periodizität der c(8 × 4)-rekonstruierten Bereiche wird durch Antiphasendomänengrenzen (C) und irreguläre Anordnungen ihrer Untereinheiten gestört (a: $U = -2,4\ V,\ I = 1,3\ nA$, b: $U = +1,2\ V,\ I = 0,5\ nA$).

.

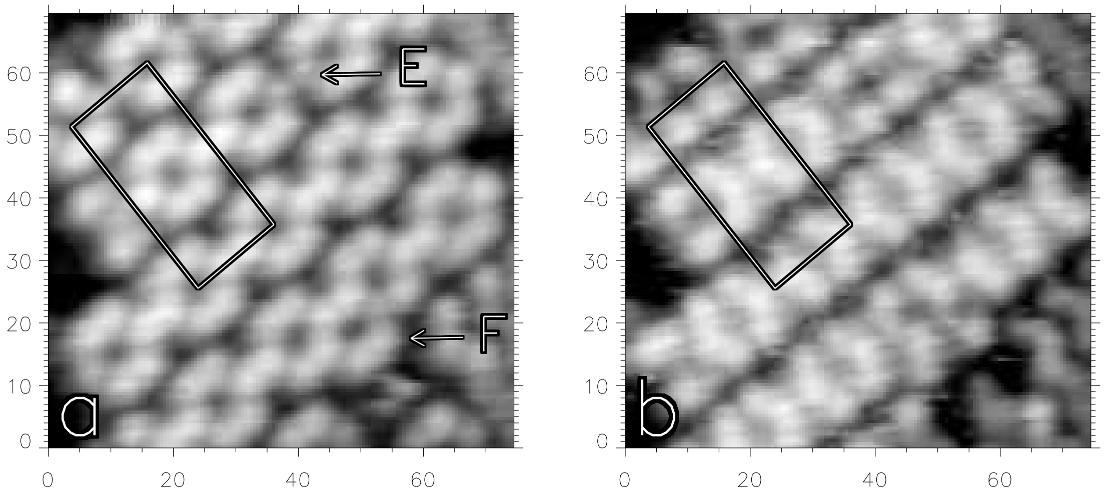


Abbildung 6.13: Ausschnittvergrößerungen einer c(8 × 4) Domäne (B) aus Abb. 6.12 für besetzte (links) und unbesetzte (rechts) Probenzustände. Die eingezeichneten c(8 × 4) Einheitszellen zeigen den gleichen Ort auf der Probe an.

Kettenglied ($2a$) verschoben, so daß geordnete Domänen eine c(8×4)-Periodizität aufweisen. Die Korrugation entlang der Ketten beträgt $\sim 1,0$ Å in der oberen Abbildung und $\sim 0,6$ Å in der unteren Abbildung. Die Höhendifferenz zwischen der c(8×4) und den Ge-Dimerreihen beträgt jeweils $\sim 1,8$ Å. Die Position der Pb-Dimere zum Substrat wurde durch Triangulation relativ zu benachbarten Ge-Dimerreihen bestimmt.

Obwohl die Probe bei erhöhter Temperatur präpariert wurde, sind die c(8×4)-Domänen vergleichsweise klein und weisen viele Defekte wie Antiphasendomänengrenzen (C) oder abweichende Anordnung der Untereinheiten der c(8×4)-Rekonstruktion (D) auf. Mit wachsender Bedeckung wurde ein Ansteigen der Größe der c(8×4)-Domänen und ein höherer Ordnungsgrad der c(8×4)-Untereinheiten beobachtet. Die Domänengröße beträgt in unseren Messungen jedoch auch jenseits der Sättigungsbedeckung der c(8×4)-Phase nur $\sim 40 \times 80$ Å^2 und ist hauptsächlich durch Antiphasendomänengrenzen und den Einbau von doppelten Kettengliedern (s.u.) beschränkt.

Die mikroskopischen Eigenschaften der c(8×4)-Rekonstruktion sollen anhand der Abb. 6.13 näher beleuchtet werden. Sie stellt einen Ausschnitt der Oberfläche aus Abb. 6.12 für beide Polaritäten in stärkerer Vergrößerung dar. Die Position der Ausschnitte wurde gegen Piezodrift korrigiert, so daß die eingezeichnete (8×4)-Zelle jeweils die gleiche Position auf der Probenoberfläche kennzeichnet. Besonders in der Abbildung der besetzten Zustände (a) ist zu erkennen, daß jedes Kettenglied der c(8×4)-Struktur aus sechs einzelnen Erhöhungen ähnlicher Helligkeit besteht. Typische Defekte der c(8×4)-Struktur bilden dunklere Erhöhungen in der Kettenmitte (E) und doppelte Kettenglieder (F).

Das zugehörige Abbild (b) der unbesetzten Zustände sieht dem Abbild (a) der besetzten Zustände sehr ähnlich. Die Kettenglieder scheinen allerdings um $2a$ in Kettenrichtung versetzt zu sein und mit dem Wechsel der Polarität stets mit entgegengesetzten Gliedelementen zu enden. So ist z. B. das Kettenelement in der rechten oberen Ecke des Bildes (a) geschlossen, während es im Bild (b) offen ist.

Diese Beobachtungen wie auch die spannungsabhängige Abbildung der ungeordneten Untereinheiten der c(8×4)-Rekonstruktion können widerspruchsfrei durch das Strukturmodell

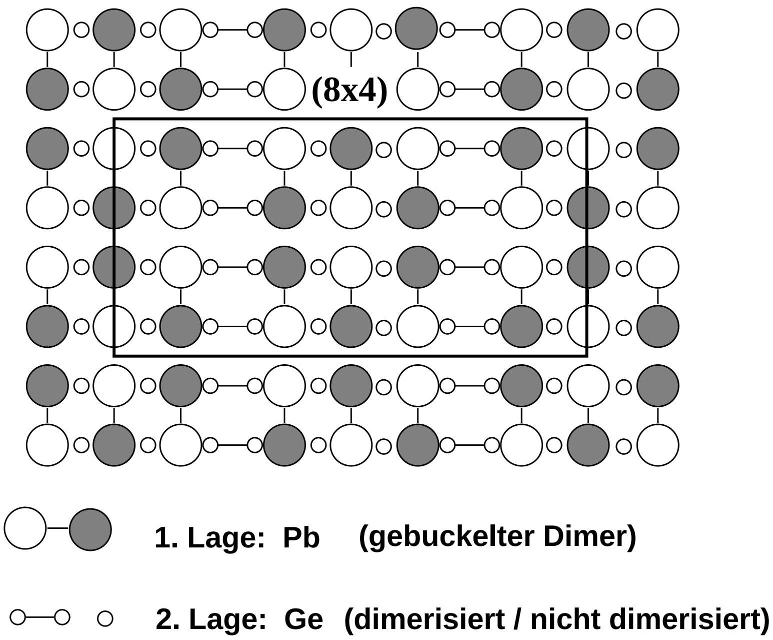


Abbildung 6.14: Schematisches Modell der Ge(001)c(8×4)-Pb Rekonstruktion. Der umrandete Bereich entspricht einer (8×4)-Zelle. Die Schattierung der Kreise symbolisiert das Buckling der Pb-Atome.

in Abb. 6.14 erklärt werden. Nach diesem Modell ist die Ge(001)-Oberfläche durch ein Lage dimerisierter Pb-Atome abgeschlossen. Die Pb-Bedeckung beträgt 0,75 ML, was gut mit der deponierten Menge an Pb übereinstimmt. Die Pb-Dimere sind senkrecht zu den Ge-Dimeren orientiert und liegen zwischen bzw. auf den Ge-Dimerreihen, wie es pseudomorphem Wachstum entspricht. Die Pb-Dimere sind in Dreierreihen angeordnet. Der Graben, der durch das Fehlen jeder vierten Pb-Dimerreihe gebildet wird, dient vermutlich dem Ausgleich von Verspannungen des Substrats durch den großen kovalenten Radius der Pb-Atome.

Wie in der c(4 × 2)-Rekonstruktion der reinen Ge(001)-Oberfläche und in der Pb-induzierten (2 × 2)-Rekonstruktion sind die Dimere im Modell der c(8 × 4)-Rekonstruktion gebuckelt und es findet ein Ladungstransfer vom niedrigeren Atom zum höheren Atom des Dimers statt (vgl. Abschn. 5.2). Folglich wird eine Konzentration der Zustandsdichte der besetzten (unbesetzten) Zustände über der Position der höheren (niedrigeren) Pb-Dimeratome erwartet und die STM-Messung bildet in Abhängigkeit von der Polarität der Tunnelspannung ausschließlich die Position der höheren oder der niedrigeren Atome der Pb-Dimere ab. Analog zur c(4 × 2)-Struktur der reinen Ge(001)-Oberfläche (aber im Gegensatz zur (2 × 2)-Struktur) alterniert die Verkippungsrichtung der Dimere entlang der Dimerreihenrichtung und senkrecht dazu. Das Buckling kann als Jahn-Teller-Verzerrung beschrieben werden, die die c(8 × 4)-Rekonstruktion stabilisiert. Wie bereits erwähnt, ist eine Jahn-Teller-Verzerrung für Gruppe-III Dimere in der gleichen geometrischen Anordnung nicht möglich. Dies erklärt, warum Gruppe-III induzierte c(8 × 4)-Rekonstruktionen auf Si(001) und Ge(001) nicht beobachtet wurden.

Unser Modell für die Ge(001)c(8 × 4)-Pb Rekonstruktion basiert auf einem Strukturvorschlag von Baski et al. für die Sn-induzierte c(8 × 4)-Rekonstruktion der Si(001)-Oberfläche, welches sie auf der Grundlage ihrer STM-Messungen erstellt haben [133]. Ihr Modell beinhaltet allerdings noch nicht die Orientierung der Adsorbatstruktur zum Substrat und die

Dimerisierung des Substrats. Die Beobachtungen von Yang et al. hinsichtlich der Struktur der Pb-induzierten Ge(001)c(8×4)-Rekonstruktion stimmen mit den unseren vollkommen überein und in der Konsequenz schlagen sie ein Modell vor, welches mit dem unseren identisch ist [124].

Der Versuch unserer Gruppe, die Struktur der Ge(001)c(8×4)-Pb Rekonstruktion mittels Oberflächenröntgenbeugung zu untersuchen, ist nicht gelungen. Bei der Aufnahme der *in plane*-Daten waren ausschließlich viertelzahlige Reflexe zwischen benachbarten ganzzahligen Reflexen und keine Überstrukturreflexe innerhalb des Quadranten zu erkennen ((4×1)-Muster). Da die Oberflächenröntgenbeugung und insbesondere die *in plane*-Messungen sehr empfindlich für die laterale Atomposition, aber weniger für die vertikale Atomposition sind, macht die Beobachtung eines reinen (4×1)-Musters auch für eine unversehrte und langreichweitig periodische c(8×4)-Rekonstruktion Sinn, denn die c(8×4)-Struktur geht in die (4×1)-Struktur über, wenn die Atompositionen der c(8×4)-Struktur in die (001)-Ebene projiziert werden. Messungen mittels Inverser Photoemission [134], ARUPS [135] und XSW [136] an der Sn-Induzierten c(8×4)-Rekonstruktion auf Si(001) unterstützen obiges Modell und zeigen den halbleitenden Charakter der c(8×4)-Rekonstruktion und gebuckelte Adsorbat-Adsorbat-Dimere als bestimmendes Strukturelement.

Die Anordnung der Pb-Atome im Modell wie auch der beobachtete Ladungstransfer legt nahe, daß die Pb-Atome an jeweils zwei Ge-Substratatome kovalent gebunden sind. Folglich müssen unter den Pb-Dreierreihen die Ge-Dimerbindungen aufgebrochen sein. Die beiden Ge-Atome im Graben zwischen den Dreierreihen sind jedoch nur an jeweils ein Pb-Atom gebunden, so daß angenommen wird, daß diese Ge-Atome weiterhin dimerisiert sind. Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, daß die c(8×4)-Ketten stets über den Ge-Dimerreihen zentriert sind, wenn die c(8×4)-Rekonstruktion zusammen mit angrenzenden Ge-Dimerreihen beobachtet werden. Bei einer idealen nicht-dimerisierten Substratlage sollte (1×1)-Translationsgeometrie vorliegen und die Dreierkette sollten mit gleicher Wahrscheinlichkeit zwischen den Ge-Dimerreihen wie auf den Dimerreihen zentriert sein. Wird die Dimerisierung des Substrates zugelassen, bleibt bei der Bildung der c(8×4)-Rekonstruktion jede zweite Ge-Dimerreihe erhalten, wenn die Pb-Dreierreihe über der Mitte der Ge-Dimerreihen zentriert ist. Bei Zentrierung über dem Graben (die nicht beobachtet wird) muß die ursprüngliche Dimerisierung zunächst komplett aufgehoben werden, bevor die Ge-Atome zur gegenüberliegenden Seite neu dimerisieren können.

Das Aufbrechen von Ge-Dimerbindungen stellt offenbar eine Energiebarriere für die Bildung der c(8×4)-Struktur dar und erklärt die Existenz der metastabilen (2×2)-Rekonstruktion, für die nach dem allgemein akzeptierten Strukturmodell alle Dimerbindungen des Substrates intakt bleiben. Durch ein kurzes Heizen bei ~ 200 °C wird die notwendige Aktivierungsenergie aufgebracht, weitere Ge-Dimerbindungen zu brechen und die Pb-bedeckte Oberfläche komplett und irreversibel von der (2×2)- in die c(8×4)-Rekonstruktion zu transformieren.

Die c(8×4)-Rekonstruktionen der Gruppe-IV-Metalle Pb und Sn auf Ge(001)- bzw. Si(001)-Oberflächen verhalten sich bezüglich ihrer Struktur sehr ähnlich wie die ($2 \times N$)-Rekonstruktion, die sich bei der Adsorption des klassischen Gruppe-IV Halbleiterelements Ge im Monolagenbereich auf der Si(001)-Oberfläche ausbildet [312]. In der c(8×4)- wie in der ($2 \times N$)-Rekonstruktion führen die Adsorbatatome die Kristallstruktur des Substrats fort und benachbarte Adsorbatatome dimerisieren wie auf den reinen Substratoberflächen. Die Symmetrie des Dimers wird durch eine Jahn-Teller-Verzerrung verbunden mit einem Ladungstransfer gebrochen und die Dimere sind gebuckelt. Im Gegensatz zur reinen Substratoberfläche ist die Verkippung der Dimere in den adsorbat-induzierten c(8×4)- und

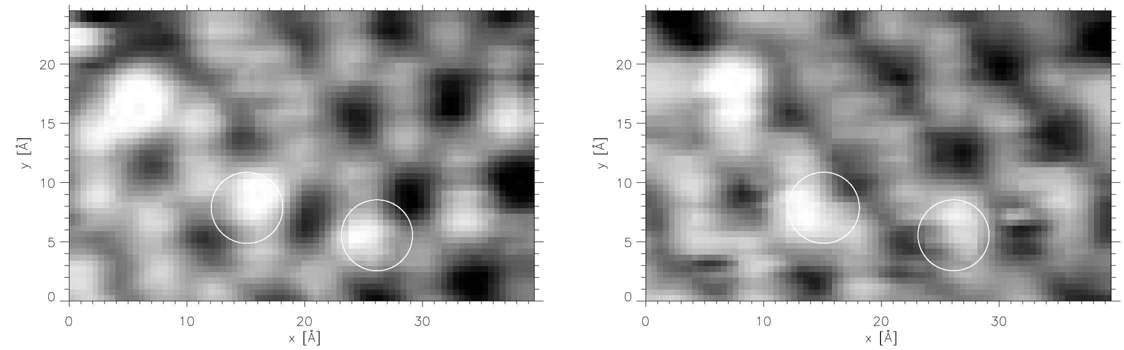


Abbildung 6.15: Ausschnittvergrößerungen aus Abb. 6.12 im Bereich (A) für besetzte (links) und unbesetzte (rechts) Probenzustände. Die eingezeichneten Kreise zeigen den gleichen Ort auf der Probe an und markieren charakteristische helle Defekte auf gebuckelten Ge-Dimerreihen. Die helleren Defekte werden auf substitutionell in die Ge-Dimerreihen eingebaute Pb-Dimere zurückgeführt.

$(2 \times N)$-Rekonstruktionen stets statisch. Die Verkippungsrichtung alterniert in der c(8×4)-Rekonstruktion entlang der Dimerreihenrichtung und senkrecht dazu, während das Buckling in der $(2 \times N)$-Rekonstruktion in benachbarten Dimerreihen auch in Phase beobachtet wird. Zur Vollendung der kompletten (001)-Lage fehlt in den adsorbat-induzierten Rekonstruktionen jeder N-te Adsorbatdimer innerhalb der Dimerreihen. Die Fehlstellen dienen vermutlich der Kompensation der Verspannungen in der Substratoberfläche, die durch die kovalenten Bindungen an die verhältnismäßig großen Adsorbatatome hervorgerufen werden. Für die c(8×4)-Rekonstruktionen mit großem Quotienten der kovalenten Radien ($r_{Pb}/r_{Ge} = 1,18$, $r_{Sn}/r_{Si} = 1,20$) ist der Abstand der Fehlstellen klein ($N = 4$, bzw. $N = 5$ für die breiteren Elemente) und für die $(2 \times N)$-Rekonstruktion mit kleinerem Quotienten ($r_{Ge}/r_{Si} = 1,04$) variiert der Abstand N zwischen 8 und 15.

6.3.4 Substitutionelle Pb-Dimere

Die Abbildung 6.15 zeigt einen weiteren Ausschnitt aus Abb. 6.12, und zwar einen Bereich nahe A mit gebuckelte Ge-Dimerreihen. Wie bereits im Abschnitt 5.2 beschrieben, sind die Dimere entlang der Dimerreihen in alternierender Richtung verkippt. Wegen des Ladungstransfers zwischen den Dimeratomen werden in der Topographie der besetzten Zustände (links) die höheren Dimeratome und in der Topographie der unbesetzten Zustände (rechts) die niedrigeren Dimeratome abgebildet. Bei Umkehr der Tunnelspannungspolarität erscheinen die Dimerreihen somit gespiegelt. Untypisch für die reine Ge(001)-Oberfläche sind die hellen Defekte, von denen zwei durch Kreise markiert sind. Die hellen Defekte fügen sich fehlerlos in die regelmäßige Anordnung der Erhöhungen ein und erscheinen für beide Tunnelspannungen einheitlich um 0,4 Å erhöht. Jeder Defekt hat sein Gegenstück auf der Position des gegenüberliegenden Atoms des gleichen Dimers in der Topographie der komplementären Tunnelspannung, d. h. die Defekte bilden ebenfalls Dimere. Defekte mit den beschriebenen Eigenschaften wurden nur nach Pb-Deposition und Tempern beobachtet, so daß die Defekte auf Ge–Pb Dimere oder — aufgrund der einheitlichen Abbildung wahrscheinlicher — auf Pb–Pb Dimere zurückgeführt werden. Wegen der kleinen Korrugationsdifferenz von 0,4 Å für beide Tunnelspannungen wird nicht angenommen, daß die Defekt-Dimere sich auf den

Ge-Atomen der ersten Lage befinden. Stattdessen schlagen wir vor, daß die Pb-Atome substitutionelle Plätze in den Ge-Dimerreihen besetzen. Es ist eine Aktivierungsenergie für die Substitution , da diese Defekte ausschließlich auf getemperten Proben beobachtet wurden.

Eine 2-dimensionale Löslichkeit von Pb-Atomen in der obersten Substratlage wurde bereits auf der Ge(111)c(2×8)-Oberfläche gefunden. Die Löslichkeit ist dort allerdings weniger überraschend, da die lateralen Abstände innerhalb der Adatomlage mit $2a$ relativ groß sind. Auf der Ge(001)-Oberfläche dagegen nehmen die Pb-Atome in etwa Positionen wie im Volumengitter ein, obwohl Pb im Ge-Volumen kaum löslich ist [86]. Offenbar ist es nicht notwendig, die durch den Einbau der Pb-Atome induzierten Verspannungen in der Substratlage durch Fehlstellen auszugleichen. Die Möglichkeit der Substitution von Substratatomen durch Adsorbatatome unter Fortführung der geometrischen Anordnung und des elektronischen Verhaltens unterstreicht die Verwandtschaft der Gruppe-IV Elemente Pb und Ge.

6.3.5 Ge(001)(2103)-Pb

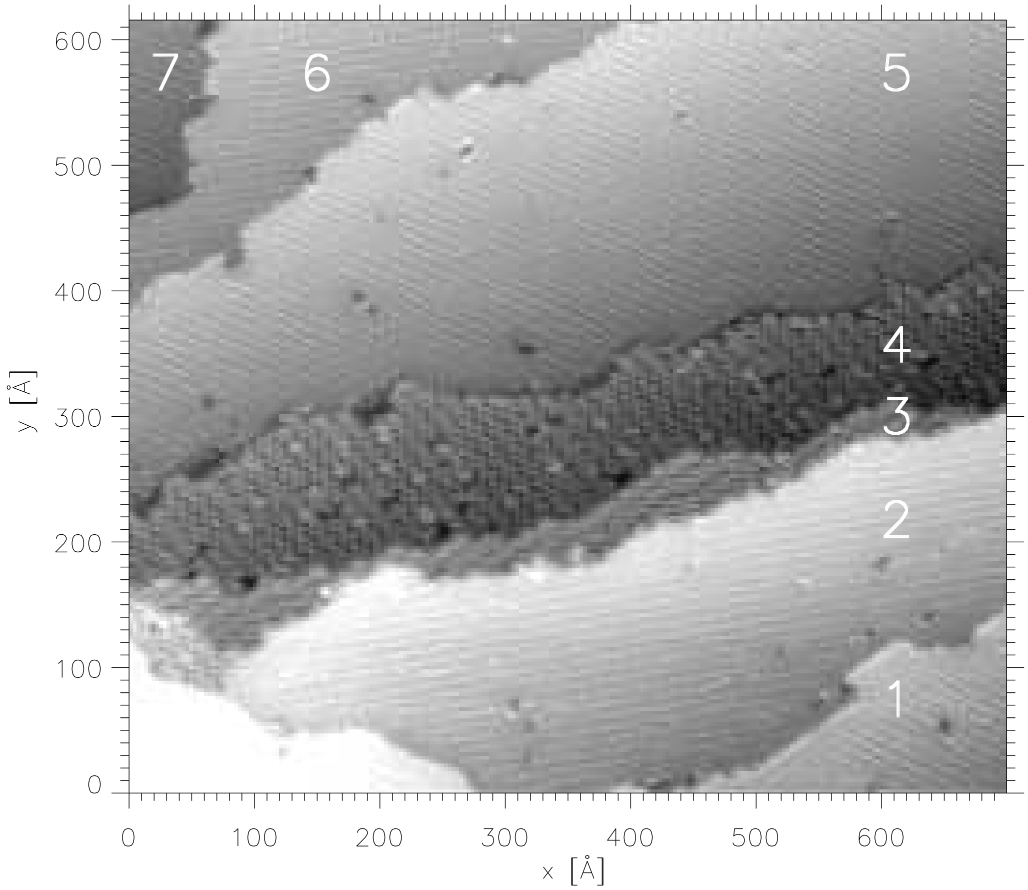


Abbildung 6.16: STM-Übersichtstopographie einer Ge(001)-Oberfläche nach Deposition von 1,5 ML Pb bei RT. Das Bild zeigt sieben Ge(001) Terrassen, die durch monoatomare Stufen voneinander getrennt sind. Mit Ausnahme von Terrasse 2 sind alle Terrassen vollständig (2103)- oder vollständig c(8×4)-rekonstruiert ($U = -1,7\ V,\ I = 10,0\ nA$).

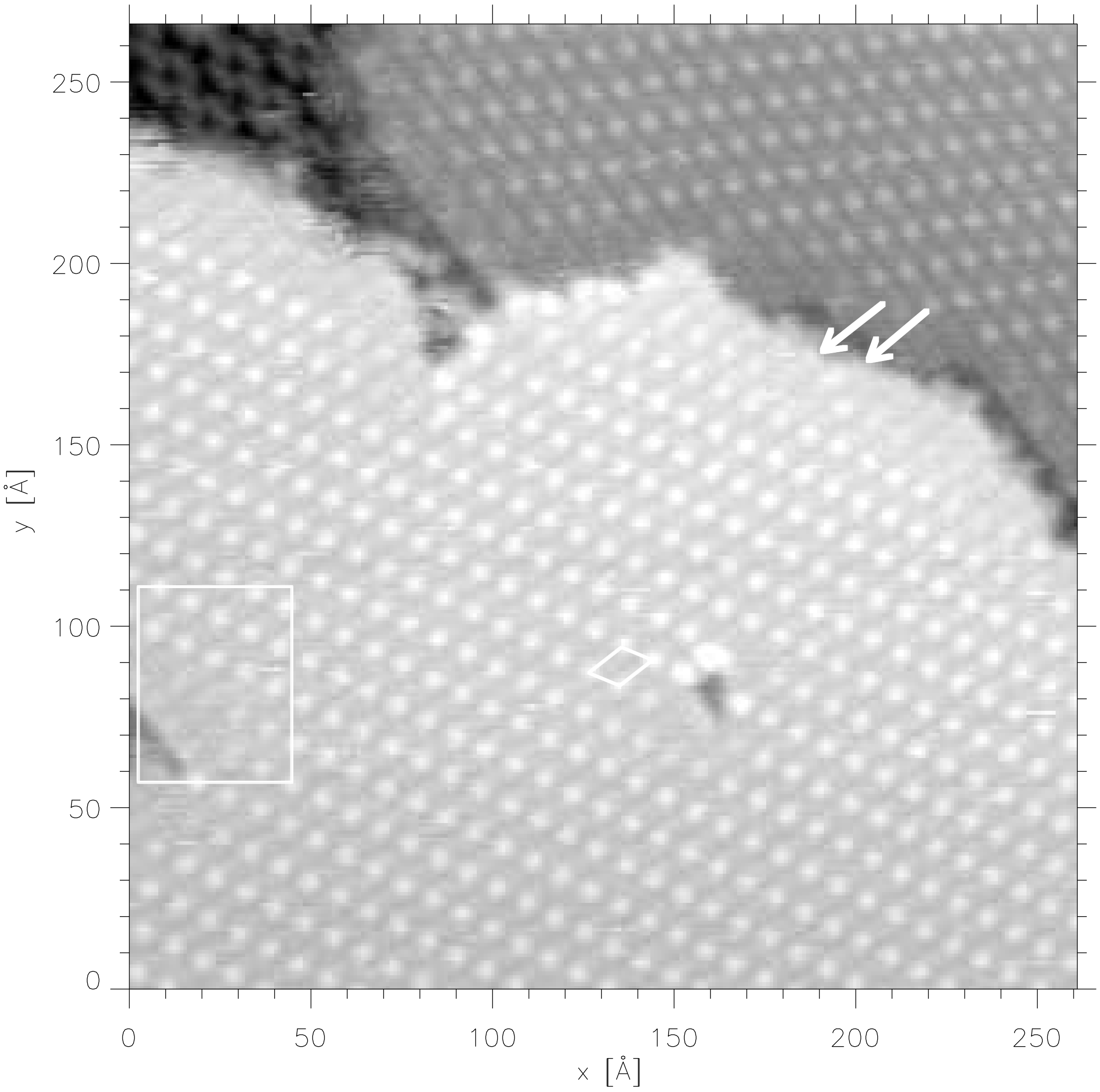


Abbildung 6.17: STM-Bild der gleichen Oberfläche wie in Abb. 6.16. Es zeigt zwei (2103)-rekonstruierte Ge(001)-Terrassen, wobei die (2103)-Rekonstruktion auf der Terrasse in der oberen Bildhälfte mit einem c(8×4)-Bereich koexistiert. Die umrissene Fläche in der Mitte entspricht einer (2103)-Einheitszelle. Die Pfeile weisen auf helle parallele Streifen mit einem Abstand von $2a$ ($U = -1,7\ V,\ I = 10,0\ nA$).

Mit steigender Pb-Bedeckung tritt jenseits der Sättigungsbedeckung der c(8×4)-Phase auf der Ge(001)-Oberfläche eine weitere Rekonstruktion hinzu, und zwar die (2103)-Rekonstruktion. Die (2103)-Phase wächst in größeren Domänen und bevorzugt an den unteren Stufenkanten der Ge(001)-Terrassen. Auf flachen Substraten wurden aber auch auf weiten c(8 × 4)-rekonstruierten Terrassen (2103)-rekonstruierte Inseln beobachtet. Abbildung 6.16 zeigt eine STM-Übersichtstopographie einer Ge(001)-Oberfläche nach dem Aufdampfen von 1,5 ML Pb bei RT. Die Fläche der (2103)-Domänen ist auf den sieben abgebildeten Ge-Terrassen nicht gleichmäßig verteilt. Vier Terrassen sind vollständig (2103)-rekonstruiert, während zwei Terrassen vollständig c(8×4)-rekonstruiert sind. Lediglich auf der Terrasse Nr.2 sind (2103)- und c(8 × 4)-Domänen in Koexistenz. Diese Verteilung läßt darauf schließen, daß die Pb-Atome über die Ge(001)-Terrassenstufen hinweg mobil sind. Die c(8 × 4)-Domänen sind durch eine hohe Dichte typischer Defekte gekennzeichnet, und zwar durch breitere c(8 × 4)-Ketten (Doppelketten), durch Antiphasendomänengrenzen und durch einzelne Erhöhungen auf charakteristischen Positionen (in der Mitte der Kettenglieder in der Abbildung der besetzten Zustände). Die (2103)-Domänen sind dagegen mit Ausnahme weniger "Löcher" nahezu defektfrei.

Weitere Eigenschaften der (2103)-Rekonstruktion zeigt Abb. 6.17 in höherer Auflösung. Es sind zwei (2103)-rekonstruierte Ge(001)-Terrassen zu erkennen. Die c(8 × 4)-rekonstruierte Domäne in der oberen linken Ecke des Bildes befindet sich auf der gleichen Ge-Terrasse wie die sich rechts anschließende (2103)-Domäne. Beide Terrassen zeigen jeweils nur eine (2103)-Domäne. Überhaupt wurden in unseren STM-Aufnahmen Rotation- oder Translationsdomänengrenzen der (2103)-Struktur innerhalb einer Terrasse nur selten beobachtet, obwohl die Symmetrie der schiefwinkligen (2103)-Elementarzelle das Auftreten von vier verschiedenen Orientierungen der Struktur erwarten läßt, die im Beugungsbild auch beobachtet werden (siehe Abb. 6.5).

Die Abbildung der (2103)-Struktur mit STM wird durch eine Erhöhung pro Elementarzelle dominiert. Diese Erhöhungen befinden sich auf hellen Streifen, die einen Abstand von $2a$ voneinander haben. Nahe Stufenkanten oder Lochdefekten fehlen die Erhöhungen und es sind allein die hellen Streifen zu sehen. Abb. 6.18.a zeigt einen Ausschnitt einer (2103)-rekonstruierten Domäne in der Nähe einer Stufenkante in stärkerer Vergrößerung. Trotz der dürftigen Auflösung des Bildes ist klar zu erkennen, daß die helle Streifen nahe der Stufenkante (2 × 1)-Periodizität aufweisen. Durch Vergleich mit der benachbarten c(8 × 4)-Domäne in Abb. 6.17 findet man, daß die (2 × 1)-Reihen in der (2103)-Rekonstruktion parallel zu den Ge-Dimerreihen orientiert sind. Der Höhenkontrast von 1,6 Å zwischen der c(8 × 4)- und (2103)-Phasen im STM-Bild scheint vernünftig und gleicht dem Kontrast zwischen den vergleichbaren Phasen des Systems Pb/Ge(111), nämlich der $\sqrt{3}$-Monomer-Rekonstruktion und der dicht gepackten $\sqrt{3}$-β -Phase [98].

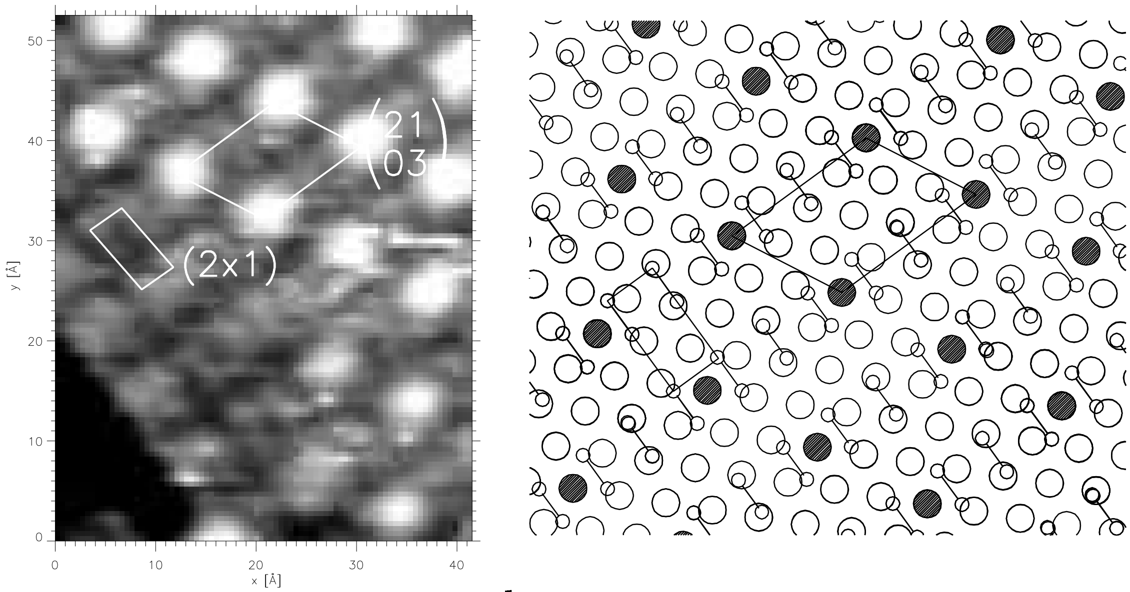
Unsere Beobachtungen an der (2103)-Phase stimmen mit denen von Yang et al. [123, 124] weitgehend überein. Für diese Rekonstruktion – wie auch für die Folgenden – weichen Yangs Interpretationen der Meßergebnisse allerdings substantiell von unseren Interpretationen ab, was wesentlich darauf zurückzuführen ist, daß wir zusätzlich Ergebnisse aus SXRD-Messungen heranziehen konnten. Yang et al. schlagen vor, daß die (2103)-Struktur aus molekül-ähnlichen Pb-Clustern auf einer metallischen Dimer-Lage aufgebaut ist. Der Anteil von Pb-Atomen in der Dimer-Lage wird auf $\sim 0,5$ ML geschätzt. Die Höhe der Maxima in der (2103)-Struktur über den Streifen beträgt nach unseren Messungen allerdings nur 0,5 Å, was für ein Adatom und noch mehr für einen Cluster von Pb-Atomen sehr gering scheint.

Tatsächlich ist es schwierig, allein aus STM-Daten Schlüsse auf die atomare Struktur dichtgepackter, metallischer Adsorbatlagen zu ziehen. V. Jahns et al. führten SXRD-Messungen an der Ge(001)(2103)-Pb Rekonstruktion durch [137]. Die aus der Messung der gebrochenzahligen Reflexe gewonnene Pattersonfunktion ist in Abb. 6.19 dargestellt. Jahns et al. leiten aus ihren Messungen ein Modell ab, nach der Pb-Atome eine leicht verzerrte, dichtgepackte Pb(111)-Lage bilden. Eine Anordnung der Pb-Atome in Dimerreihen, wie sie Yang et al. vorschlagen und die STM-Bilder suggerieren, kann auf der Grundlage der SXRD-Messungen vollständig ausgeschlossen werden.

Das Phänomen, daß die STM-Abbildungen nicht durch die (momentane) Anordnung der Atome der obersten Atomlage erklärt werden können, wurde bereits für die hochbedeckten $\sqrt{3}$-Rekonstruktionen der Systeme Pb/Si(111) und Pb/Ge(111) beobachtet [94, 95, 100]. Für letzteres System wurde mittels Stehenden Röntgenwellenfeldern (XSW) [102] und First Principles Rechnungen [109] gezeigt, daß die Pb-Atome in der dichtgepackten Lage eine hohe Mobilität innerhalb der Ebene aufweisen. Da der Meßprozeß eines STM im Vergleich zur Zeitskala atomarer Bewegungen innerhalb der Pb-Lage langsam ist, wurde vorgeschlagen, daß das STM nicht die Position einzelner Pb-Atome mißt, sondern eine nahezu homogene Pb-Lage, welche durch das Substrat moduliert ist. Deshalb scheint es begründet zu versuchen, die Abbildung der (2103)-Rekonstruktion mit STM in ähnlicher Weise als Superposition von Substrat- und Adsorbatsignal zu erklären. Unter dieser Annahme können die (2×1)-rekonstruierten Reihen dem Substrat zugeschrieben werden.

Auf der Grundlage unserer STM-Messungen und den SXRD-Messungen von Jahns et al. [137] schlagen wir ein Strukturmodell für die (2103)-Rekonstruktion vor, welches in Abb. 6.18 (rechts) gezeigt ist. Es schließt gegenüber dem Modellvorschlag von Jahns et al. die oberste Substratlage mit ein. Die Oberfläche des Substrats bildet eine vollständige Lage dimerisierter Ge-Atome, welche durch kleine Kreise symbolisiert werden. Darüber liegt eine quasihexagonale, dichtgepackte Lage Pb-Atome, die durch große Kreise bezeichnet werden. Eine Einheitszelle enthält zehn Pb-Atome, so daß die Pb-Bedeckung $\frac{5}{3}$ ML beträgt. Die Anordnung der Pb-Atome entspricht nahezu einer Pb(111)-Lage im Festkörper. Die Pb-Lage ist gegenüber einer Volumenlage um durchschnittlich 4% komprimiert und zusätzlich in einer Weise verzerrt, daß die Pb-Atome im Ursprung und im Zentrum der Einheitszelle auf hochsymmetrischen Plätzen des Substrats liegen. Pb-Atome auf einem der beiden hochsymmetrischen Positionen (Pedestral-Platz) erscheinen in der STM-Topographie als Erhöhung. Dieser Platz ist im Modell durch dunkle Schattierung hervorgehoben. Die Beobachtung, daß diese Erhebungen nahe Stufenkanten und Lochdefekten in den STM-Topographien fehlen, wird darauf zurückgeführt, daß dort die Phasenbeziehung zwischen Substrat und Adsorbat verloren gegangen ist und somit kein Pb-Atom einen hochsymmetrischen Platz einnimmt.

Nachdem in der $c(8\times4)$-Rekonstruktion gegenüber einer kompletten Monolagenbedeckung jeder vierte Pb-Dimer fehlt um dem größeren Radius der Pb-Atome Rechnung zu tragen, erscheint es erstaunlich, daß nach unserem Modell in der (2103)-Struktur die Dichte der Pb-Atome auf der Oberfläche *innerhalb einer Atomlage* um über 100% gesteigert werden kann. Die Begrenzung der Dichte der Pb-Atome in der $c(8 \times 4)$-Struktur begründete sich jedoch nicht ursächlich aus dem Abstand der Pb-Atome, sondern aus der kovalenten Bindung der Pb-Atome zum Substrat und den daraus resultierenden Verspannungen. Wir nehmen an, daß die Bindung der Pb-Atome in der (2103)-Rekonstruktion zum Substrat seinen kovalenten Charakter verloren hat. Die Auflösung der kovalenten Pb-Ge Bindungen bewirkt neben der Möglichkeit zur Anordnung der Pb-Atome in einer dichtgepackten Lage eine hohe Mobilität der Pb-Atome innerhalb ihrer Domänen und die Wiederherstellung der vollständigen Dimerisierung der Substratlage.



a b

Abbildung 6.18: a: Vergrößerung eines Ausschnitts aus Abb. 6.17 (Kasten). Die Dimerreihen-ähnliche Substruktur der (2103)-Rekonstruktion ist aufgelöst. b: Strukturmodell der Ge(001)(2103)-Pb Rekonstruktion. Kleine Kreise bedeuten dimerisierte Ge-Substratatome und große Kreise Atome der dichtgepackten, quasihexagonalen Pb-Adlage. Einige der Pb-Atome (gefüllte Kreise) liegen über einem hochsymmetrischen Pedestral-Platz. (2103)- und (2×1)-Einheitszellen sind eingezeichnet.

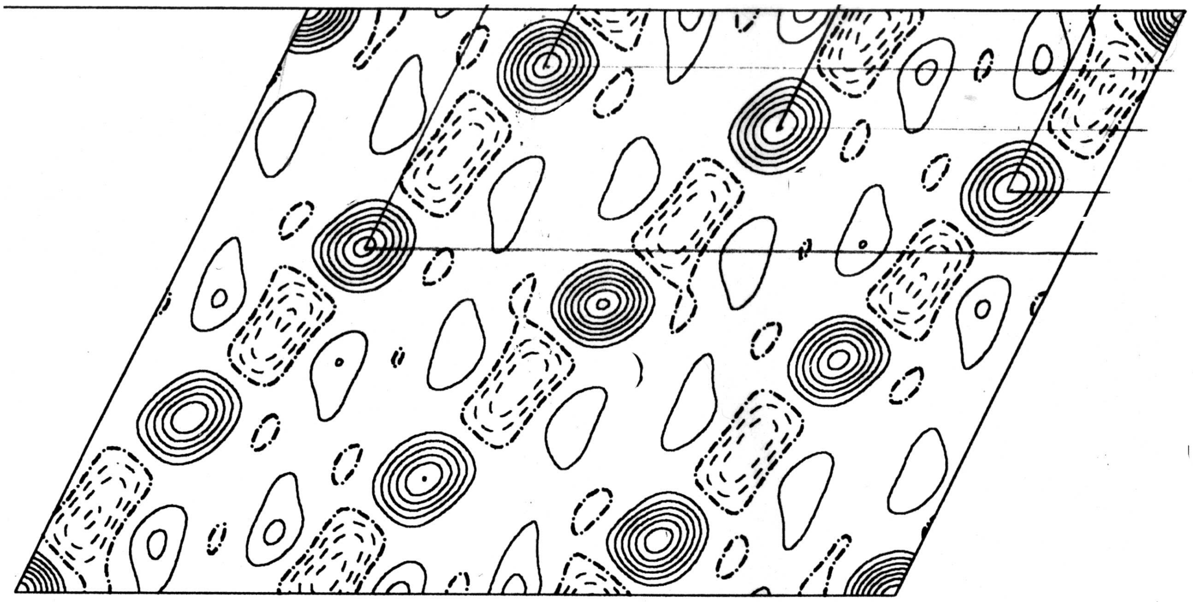


Abbildung 6.19: Pattersonfunktion der gemessenen gebrochenzahligen Strukturfaktoren der Ge(001)(2103)-Pb Rekonstruktion. Die Darstellung umfaßt eine vollständige (2103)-Zelle [137].

6.3.6 Ge(001)c(8×4)i-Pb

Die fortgesetzte Deposition von Pb auf eine bereits vollständig (2103)-rekonstruierte Ge(001)-Oberfläche bewirkt einen Phasenübergang zu einer weiteren Rekonstruktion, über deren korrekte Bezeichnung in der Literatur Uneinigkeit besteht. Zhang et al. [121] beobachteten mit LEED ein (4×1)-Beugungsbild mit wenigen zusätzlichen schwachen achtel-Reflexen und nennen die Rekonstruktion entsprechend (4×1). Yang et al. [123, 124] berichten in ihrer STM-Untersuchung in diesem Bedeckungsbereich von einer zweiten c(8×4)-Rekonstruktion, die sie zur Abgrenzung von der c(8×4)-Phase bei 0,75 ML mit c(4×8)β bezeichnen. Wir werden die Rekonstruktion im folgenden c(8×4)i nennen, da sie nach unseren Beobachtungen annähernd eine c(8×4)-Periodizität aufweist, tatsächlich aber zum Substrat inkommensurabel ist. In diesem Abschnitt wird auf die lokale Struktur der c(8×4)i-rekonstruierten Oberfläche eingegangen. Anschließend wird in Abschn. 6.3.7 die Morphologie und Domänenstruktur der c(8×4)i-rekonstruierten Oberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt.

Die Abbildung 6.20 zeigt eine STM-Topographie der Ge(001)c(8×4)i-Rekonstruktion in hoher Auflösung. Die deutlichsten Elemente des Bildes sind regelmäßige helle Streifen, die einen Abstand von $4a$ voneinander aufweisen. Auf den Streifen und in den Gräben zwischen den Streifen sind zusätzliche Erhöhungen zu erkennen. Der Abstand zwischen den Erhöhungen beträgt entweder $4a$ oder $5a$. Bei einem einheitlicher Abstand von $4a$ würde die Rekonstruktion einer kommensurablen c(8×4)-Rekonstruktion entsprechen, deren Einheitszelle eingezeichnet ist. Der mittlere Abstand zwischen den Erhöhungen wurde auf drei STM-Topographien mit größerem Ausschnitt und von verschiedenen Proben bestimmt. Der Wert wurde gegen eventuelle Drift in den Bildern mit Hilfe des kommensurablen Abstands von $4a$ zwischen den Streifen korrigiert und beträgt $(4.65 \pm 0.06)a$.

Es ist bemerkenswert, daß dieser Wert durch eine einfach geometrische Konstruktion reproduziert werden kann. Abb. 6.21 zeigt eine hexagonale Einheitszelle auf einem quadratischen Substrat unter der zusätzlichen Bedingung, daß der Abstand zwischen den parallelen Seiten des Hexagons $4a$ beträgt. In diesem Fall ist die Länge der Seiten der idealen hexagonalen Einheitszelle $8a \cdot \tan 30^\circ = 4,62a$. Da dieser theoretische Wert gut mit unserem gemessenen Wert des Abstands der Erhöhungen übereinstimmt, liegt die Vermutung nahe, daß die Anordnung der Atome der Ge(001)c(8×4)i-Pb Rekonstruktion ebenfalls hexagonal ist.

Der hexagonale Charakter der c(8×4)i-Rekonstruktion kann auch aus den LEED-Bildern (Abb. 6.6) abgeleitet werden. Die hellsten gebrochenzahligen Reflexe sind die Viertel-Reflexe entlang der Verbindungslinie benachbarter ganzzahliger Reflexe. Die Viertel-Reflexe korrespondieren in ihrer Periodizität und Anordnung mit den hellen Streifen in den STM-Bildern. Die Anordnung der übrigen gebrochenzahligen Reflexe, bezeichnet als S1, S2 und S3, ist vergleichsweise komplex. Ihre Intensität ist gering und variiert mit der Energie. Durch den Vergleich mit dem LEED-Bild der kommensurablen, niedrig bedeckten c(8×4)-Rekonstruktion (Abb. 6.4) wird deutlich, daß es sich bei den schwachen Reflexen S1, S2 und S3 nicht um Achtel-Reflexe handelt. Stattdessen zeigt die Anordnung der Überstrukturreflexe S1, S2 und S3 (im Rahmen der Meßgenauigkeit) eine zwölfzählige Symmetrie, welche von einer hexagonalen (sechszähligen) Überstruktur auf gegeneinander um 90° gedrehten Substrat-Terrassen erwartet wird. Der Abstand der Reflexe S1 vom (0,0)-Reflex entspricht im realen Raum $(4.55 \pm 0.20)a$ und ist sowohl mit den mittleren Abstand der Erhöhungen auf den Streifen in den STM-Bildern als auch mit der Seitenlänge der hexagonalen Elementarzelle in der geometrischen Konstruktion in Abb. 6.21 vereinbar.

Bei der Suche nach einem Strukturmodell sollen folgende Beobachtungen einfließen. SXRD-

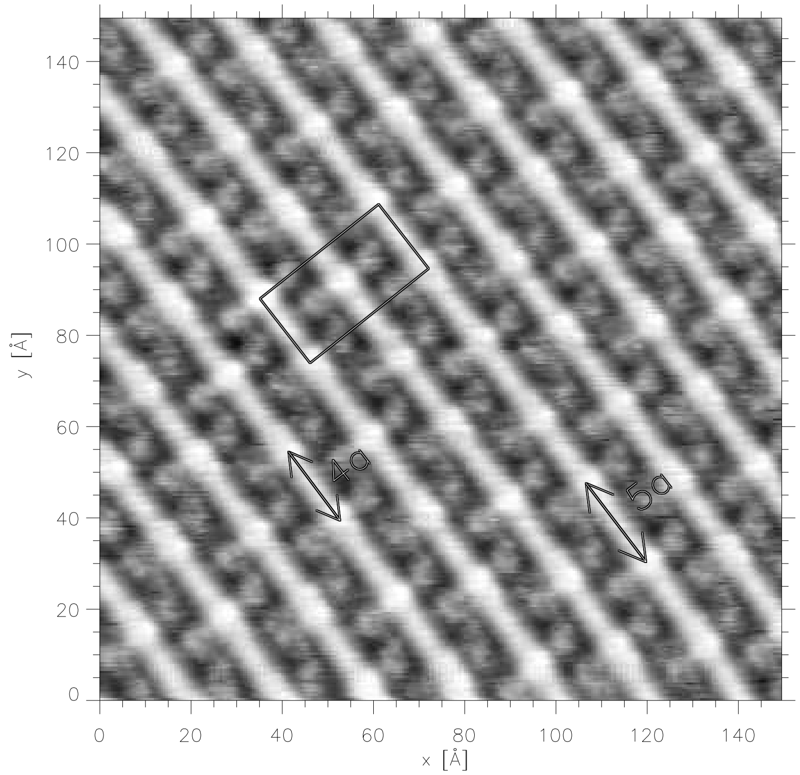


Abbildung 6.20: STM-Topographie der Ge(001)c(8 × 4)i-Rekonstruktion. Die Abstände zwischen den Streifen betragen $4a$ und die Abstände zwischen den Erhöhungen auf den Streifen $4a$ und $5a$. Die eingezeichnete Masche entspricht einer c(8 × 4)-Einheitszelle ($U = +20\ mV,\ I = 1,3\ nA$).

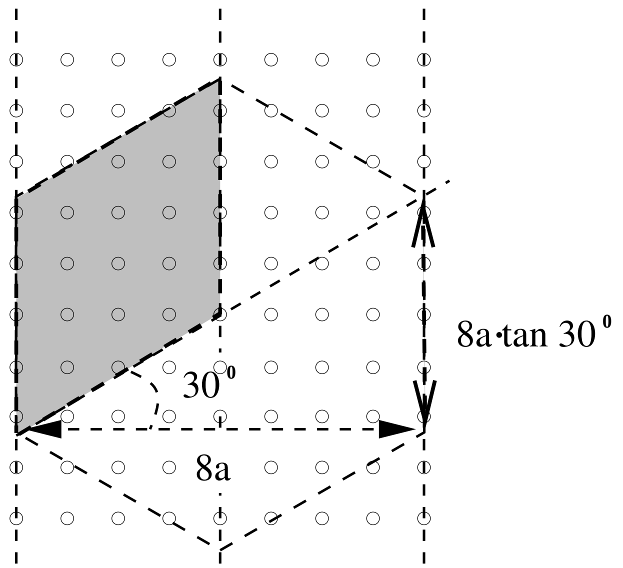


Abbildung 6.21: Geometrische Konstruktion einer hexagonalen Einheitszelle (schattiert) auf einem quadratischen (1 × 1)-Substratgitter (Kreise) unter der Bedingung der Kommensurabilität in einer Richtung.

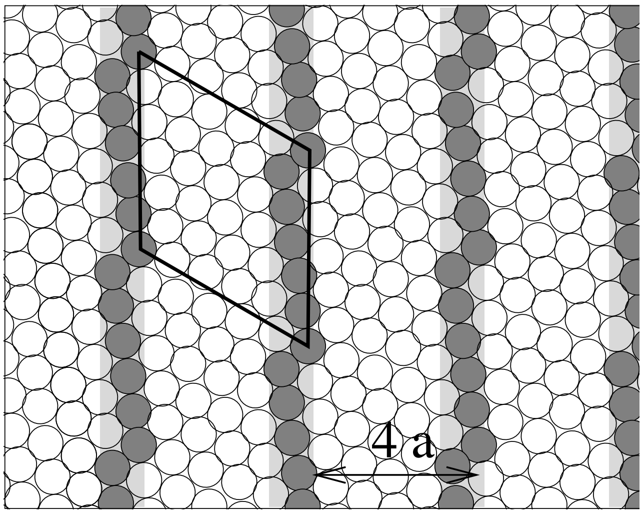


Abbildung 6.22: Mögliche Anordnung der Bleiatome in der ersten Lage der Ge(001)c(8×4)i-Rekonstruktion. Die umrandete Fläche entspricht der hexagonalen c(8×4)i-Einheitszelle aus Abb. 6.21. Die hellgrauen Bereiche bedeuten die hellen parallelen Streifen aus Abb. 6.20. Die schattierten Kreise entsprechen den hellsten Erhebungen in Abb. 6.23 (links).

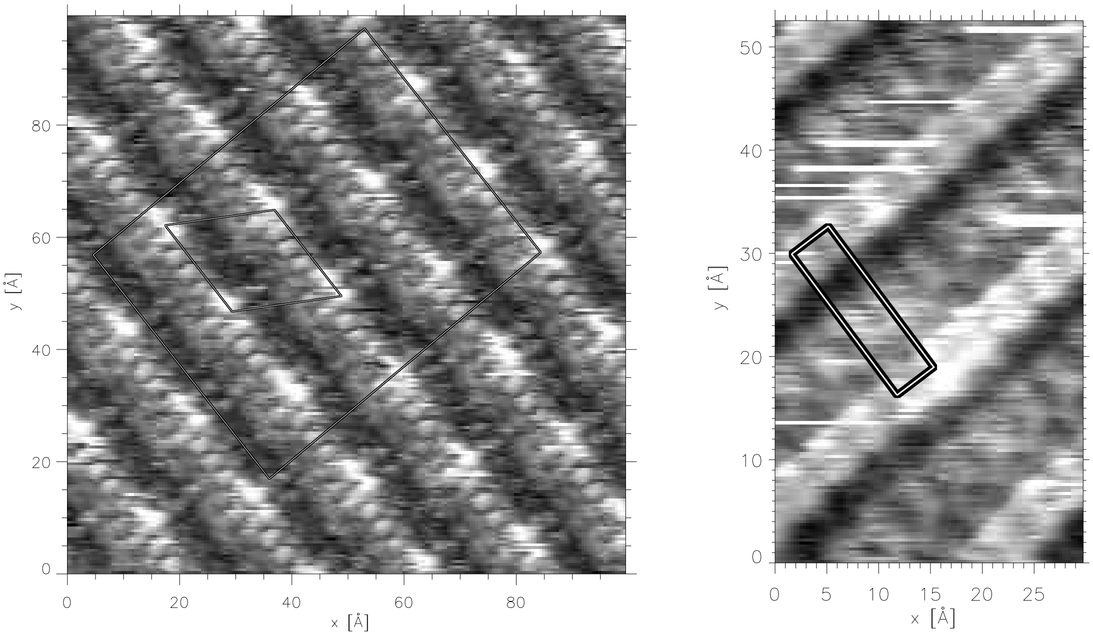


Abbildung 6.23: Hochaufgelöste STM-Topographien der Ge(001)c(8×4)i-Rekonstruktion. Links: Die Erhöhungen entlang der Streifen haben einen Abstand $< 1a$ und ihre Anordnung ist gegen die Streifenrichtung rotiert. Eingezeichnet sind eine hexagonale c(8×4)i-Einheitszelle und der Bereich aus Abb. 6.22 ($U = +102\ mV,\ I = 27,2\ nA$). Rechts: Dimer-ähnliche Abbildung mit alternierender Höhe der Dimerreihen. Eine (4×1)-Einheitszelle ist eingezeichnet ($U = +40\ mV,\ I = 27,5\ nA$).

Messungen an den Phasen (2103)- und c(8×4)i von Jahns et al. [138] und die besonderen Eigenschaften des (2103)$\leftrightarrow$ c(8×4)i Phasenübergangs weisen darauf hin, daß die Struktur beider Phasen sehr ähnlich ist. Ferner ist die lokale Pb-Bedeckung der c(8×4)i-Rekonstruktion nur geringfügig höher als die Bedeckung der (2103)-Rekonstruktion. Und schließlich soll wegen der hexagonalen Symmetrie ihres Beugungsbildes angenommen werden, daß die c(8×4)i-Struktur aus hexagonalen Untereinheiten aufgebaut ist.

Eine mögliche Anordnung der Pb-Atome, welche diese Bedingungen erfüllt, ist in Abb. 6.22 gezeigt. Die schattierten Streifen deuten die hellen Streifen mit Abstand $4a$ an, die in den meisten unserer STM-Bilder dieser Rekonstruktion zu erkennen sind, während die Kreise die Atome der dichtgepackten Pb-Lage symbolisieren. Die Anordnung der Pb-Atome im Modell entspricht einer um 5,2% komprimierten und gegen das Substrat um 9,0° rotierten Pb(111) Lage. Die resultierende Sättigungsbedeckung von 1,678 ML liegt etwas oberhalb der Bedeckung der (2103)-Rekonstruktion (1,667 ML) und ist in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen.

Die Details der Abbildung der c(8×4)i-Phase in unseren STM-Bildern zeigten sich stark abhängig vom Zustand der Tunnelspitze und den Tunnelparametern, insbesondere für Tunnelspannungen kleiner 0,1 V. Auf einigen Bildern, wie Abb. 6.23 links, ist eine Unterstruktur auf den hellen Streifen zu erkennen, die in bemerkenswerter Übereinstimmung mit dem Modell in Abb. 6.22 steht. Die Anordnung der Erhöhungen ist um einen kleinen Winkel gegen die Richtung der Streifen gedreht und die Abstände der Erhöhungen sind $< 1a$. Die Abbildung der Unterstruktur auf den Streifen gleicht der atomaren Anordnung der Adsorbat-Lage. In Abb. 6.23 rechts, welche bei niedrigerer Tunnelspannung aufgenommen wurde, verliert die Abbildung die Ähnlichkeit mit dem Modell der Adsorbatlage und zeigt Reihen mit dimer-artiger Unterstruktur. Die Helligkeit der Reihen alterniert, so daß die Abbildung (4×1)-Periodizität aufweist. Wir nehmen an, daß wie im Falle der (2103)-Rekonstruktion in der Abbildung der Dimere Eigenschaften des Substrats wiedergegeben werden. Ebenso vermuten wir, daß die diskreten Abstände der Erhöhungen auf den Streifen in Abb. 6.20 von $4a$ bzw. $5a$ ebenfalls auf Positionen von Substratatomen zurückzuführen sind und sich diese Substratatome durch eine spezielle Koordination zu den darüberliegenden Adsorbatatomen auszeichnen.

Wie bereits erwähnt, beobachteten Yang et al. in ihren STM-Studien an Stelle der c(8×4)i-Rekonstruktion eine weitere kommensurable c(8×4)-Phase, die sie c(4×8)β nennen [123, 124]. Soweit die veröffentlichten Abbildungen einen Vergleich zulassen, ist zwischen ihren und unseren STM-Topographien kein charakteristischer Unterschied festzustellen. Da sie die c(8×4)-Periodizität nur gelegentlich und ausschließlich auf Abbildung mit kleinem Ausschnitt beobachtet haben, erscheint es nicht unmöglich, daß es sich bei beiden Phasen um die gleiche Struktur handelt und Yang et al. die Inkommensurabilität der Struktur übersehen haben. Wie bereits für die (2103)-Phase schlagen sie für die c(8×4)β-Rekonstruktion ein Strukturmodell mit einer gemischten Pb-Ge Dimerlage und darüberliegenden Pb-Clustern vor. Ein Dimermodell ist nach Kenntnis der SXRD-Messungen [138] aber auszuschließen.

Folgt man unseren Vorschlägen für die Struktur der (2103)- und c(8×4)i-rekonstruierten Ge(001)-Oberflächen, sind die Parallelen zu den Pb-induzierten Rekonstruktionen der Ge(111)-Oberfläche im vergleichbaren Bedeckungsbereich ($\sqrt{3}\beta$-Phase und gestreifte Phase) erstaunlich. Obwohl die Symmetrie und die Bindungsverhältnisse der (001)- und der (111)-Oberfläche sehr verschieden sind, bilden sich auf beiden Oberflächen dichtgepackte, z. T. verzerrte Pb(111)-Lagen aus. Die Oberflächen zeigen jeweils große, defektarme Domänen. Da STM-Messungen auf den hochbedeckten Flächen im Gegensatz zu den (2×2)-und c(8×4)-rekonstruierten Flächen bei Tunnelspannungen nahe dem Fermi-Niveau möglich sind, darf angenommen werden, daß die hochbedeckten Oberflächen metallisch sind. Auf beiden Oberflächen folgen mit geringfügig erhöhter Bedeckung auf eine dichtgepackte kommensurable Phase eine inkommensurable Phase. Während auf der Ge(111)-Oberfläche die Pb(111)-Lage in der kommensurablen Phase isotrop komprimiert ist und durch den Einbau zusätzlichen Bleis anisotrop komprimiert wird, wird auf der Ge(001)-Oberfläche beim Übergang von der kommensurablen zur inkommensurablen Phase die anisotrope Verspannung der Pb(111)-Lage aufgehoben.

Auf beiden Substratoberflächen scheinen die STM-Abbildungen der hochbedeckten metallischen Phasen bei geeigneten Tunnelparametern weniger von den Adsorbatatomen als von den darunterliegenden Substratatomen bestimmt zu sein. Die Ge(111)-Oberfläche stellt sich in den entsprechenden Abbildungen als verzerrte ideale (1×1)-Oberfläche dar. Das Ge(001)-Substrat unter der Pb(111)-Lage scheint dagegen dimerisiert zu sein.

Nach unseren Beobachtungen stellt sich die Dimerisierung die obersten Ge(001)-Lage als Funktion der Pb-Bedeckung also folgendermaßen dar: Die Pb-Atome der (2×2)-Rekonstruktion mit einer lokalen Bedeckung von 0,5 ML binden allein an die freien Dangling Bonds der Ge(001)(2×1)-Oberfläche und die Dimerisierung der Substratoberfläche bleibt vollständig erhalten. Bei der Bildung der c(8×4)-Rekonstruktion mit einer lokalen Bedeckung von 0,75 ML wird wegen der größeren Anzahl gerichteten Bindungen der Pb-Atome zum Substrat zumindest jede zweite Dimerbindung des Substrats aufgebrochen. Die Rekonstruktionen (2103)- und c(8×4)i- mit lokaler Pb-Bedeckungen von $\frac{5}{3}$ ML und darüber bildet eine metallische Pb(111)-Lage aus und der kovalente Charakter der Adsorbat-Substrat-Bindung geht verloren. Unter diesen Bedingungen scheint es energetisch günstig zu sein, daß die Substratatome erneut vollständig dimerisieren. In Abschn. 6.3.8 wird gezeigt werden, daß die Dimerisierung der Substratlage in der (1×5)-Rekonstruktion vollständig aufgehoben ist. Die Notwendigkeit sämtliche Dimer-Bindungen zu brechen erklärt auch, weswegen die (1×5)-Rekonstruktion (zusammen mit der “Rauhen Phase”) die einzige Struktur dieses Systems ist, die sich nicht bei Raumtemperatur, sondern erst oberhalb 300 °C bildet.

6.3.7 Mikrofacettierung

Einen weiteren interessanten Aspekt der Rekonstruktionen mit höheren Pb-Bedeckungen stellen die Veränderungen in der mesoskopischen Morphologie nach dem Tempern der Probe dar. Die STM-Topographie in Abb. 6.24.a zeigt eine Ge(001)c(8×4)i-rekonstruierte Oberfläche nach dem Aufdampfen von 1,7 ML Pb bei Raumtemperatur. Die Oberfläche weist gut geordnete Domänen mit einer typischen Größe von $\sim (200 \times 200)$ Å^2 auf. Die Domänen werden durch Antiphasendomänenwände getrennt, die parallel oder senkrecht zu den hellen Streifen der c(8×4)i-Rekonstruktion verlaufen. Die Verschiebung zwischen den Domänen beträgt $1a$. Die Morphologie der Terrassen der bleibedeckten Oberflächen gleicht vor dem Tempern vollständig der reinen Ge(001)(2×1)-Oberfläche. Es werden ausschließlich Einzelstufen beobachtet und ihre Verlauf ist meandrierend.

Anschließend wurde die Probe bei $\sim$ 300 °C für 5 min getempert. Während sich die c(8×4)i-Rekonstruktion nach dem Abkühlen der Probe wieder einstellt und keine Änderungen ihrer mikroskopischen Struktur beobachtet werden, zeigen sich die morphologischen Eigenschaften der Oberfläche drastisch verändert (siehe Abb. 6.24.b). Durch das Tempern werden alle Antiphasendomänengrenzen ausgeheilt, so daß die Größe der Domänen nur durch die Größe der Terrassen begrenzt wird. Darüber hinaus ändert sich die Größe und die Form der Terrassen. Auf den getemperten Proben fanden wir häufig Doppel-, Dreifach- und höhere Mehrfachstufen, welche bevorzugt in hochsymmetrische $\langle 1\bar{1}0 \rangle$-Richtungen verlaufen. Im Gegensatz zu den stark meandrierenden Stufenkanten auf der reinen Ge(001)-Fläche sind die

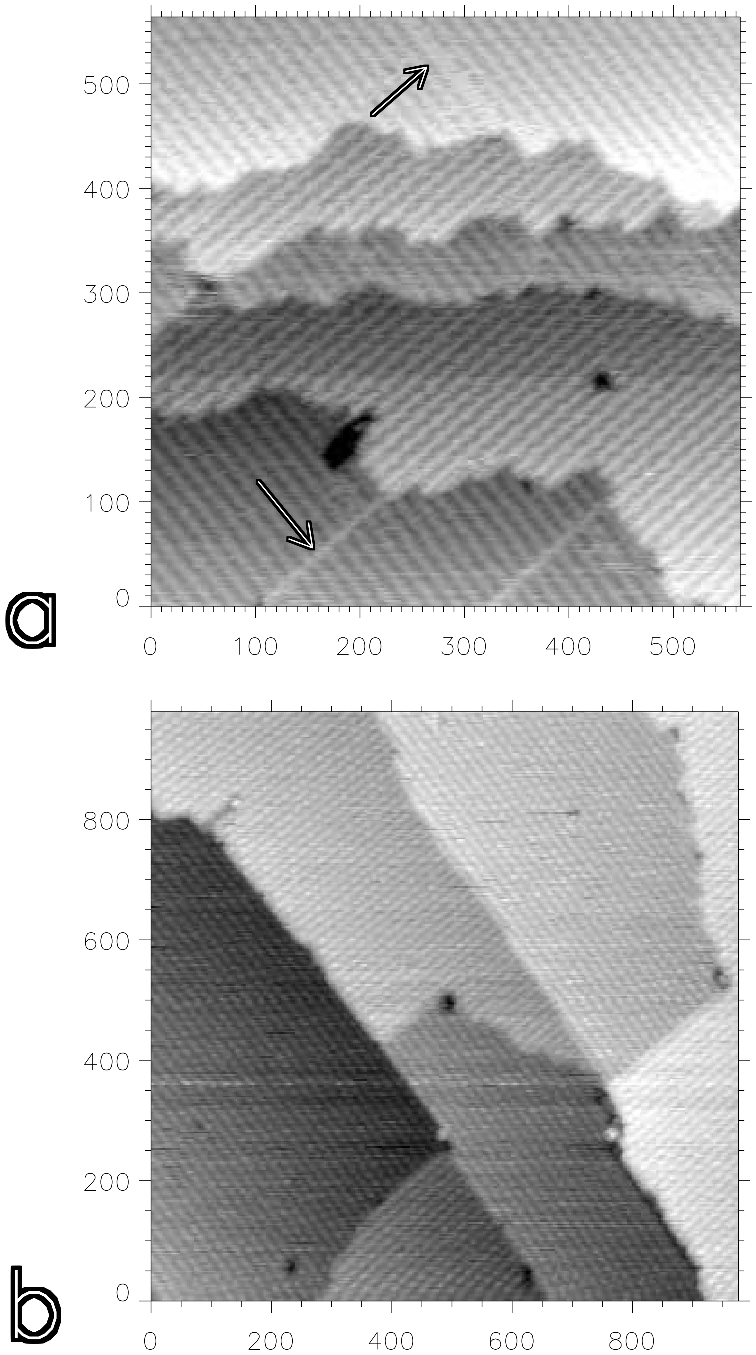


Abbildung 6.24: STM-Topographien c(8×4)i-rekonstruierter Ge(001)-Oberflächen nach Deposition von 1,7 ML Pb bei RT (a) und nach dem Tempern bei $\sim$ 300 °C (b). Die Oberfläche in (a) weist ausschließlich monoatomare Stufen auf und zeigt mehrere Antiphasen-Domänenwände (Pfeile) ($U = +2,0\ V,\ I = 2,2\ nA$). Die Stufenkanten der Oberfläche in (b) verlaufen bevorzugt entlang hochsymmetrischen Richtungen und sind z. T. zu Mehrfachstufen (Mikrofacetten) zusammengelaufen. Domänengrenzen werden nicht beobachtet ($U = -0,6\ V,\ I = 1,0\ nA$).

Stufenkanten der c(8×4)i-rekonstruierten Oberflächen nach dem Tempern deutlich gerader. Das Auftreten von Mehrfachstufen und geändertem Stufenkantenverlauf wurde in gleicher Weise auch für (2103)- und (1×5)-rekonstruierten Oberflächen beobachtet.

Die Geradlinigkeit der Mehrfachstufen legen die Vermutung nahe, daß die Stufenkanten eine einheitliche Fläche – eine Facette – bilden. Für die Steigung an den Stufenkanten, also der Neigung der Facette zur (001)-Ebene, konnte wegen des endlichen Krümmungsradius der Tunnelspitze nur eine untere Grenze von 25° bestimmt werden. Die hohe Steigung der Stufenkanten zusammen mit der Orientierung in $\langle 1\bar{1}0 \rangle$-Richtungen lassen vermuten, daß es sich bei den Mehrfachstufen um $\{111\}$-Mikrofacetten handelt.

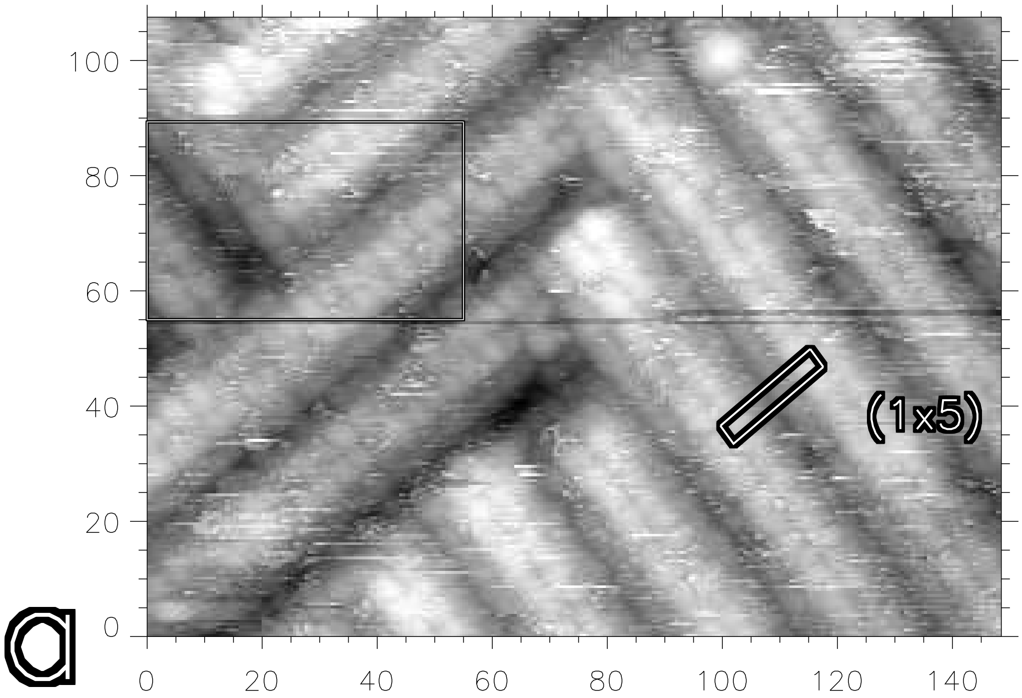
Die Facettierung (gestufter) Oberflächen durch Fremdelemente (Adsorbate oder Verunreinigungen) ist ein wohlbekanntes Phänomen [17, 139, 140] und wird ausführlich in Abschn. 2.3 und Kap. 9 behandelt. Folgende zwei Mechanismen können zur Pb-induzierten (Mikro-)Facettierung der Ge(001)-Oberfläche beitragen. Erstens könnte das Blei die Gleichgewichtsform des Kristalls (*equilibrium crystal shape*) ändern. $\{111\}$-Facetten bieten günstigere Bindungsverhältnisse für die Adsorbat-Atome als Einzelstufen in willkürlicher Richtung [140]. Die freie Energie der Oberfläche wird so durch Pb-stabilisierte Facettierung der Stufen erniedrigt. Zweitens könnte durch die Bleiadsorption, wie im Falle von Pb auf Ge(111) [141], möglicherweise die Selbst-Diffusion der Oberflächenatome gesteigert werden. Dadurch wird der beträchtliche Massentransport ermöglicht, der mit der Facettierung verbunden ist.

6.3.8 Ge(001)(1×5)-Pb

Wie in der Präparationsvorschrift in Abb. 6.3 angegeben, macht die c(8×4)- und (2103)-rekonstruierte Ge(001)-Oberfläche in einem Bedeckungsbereich zwischen 1 und 1,7 ML durch Nachtempern bei 300 °C einen irreversiblen Phasenübergang zu einer (1×5)-Struktur. Die Sättigungsbedeckung der (1×5)-Rekonstruktion beträgt 1 ML. Oberhalb 1 ML befindet sich die (1×5)-Phase in Koexistenz mit Domänen der (2103)-Phase. Mit gleichem Ergebnis kann die (1×5)-Rekonstruktion auch in einem Schritt durch Aufdampfen von 1,0 ML Pb bei 300 °C präpariert werden.

Die Struktur der (1×5)-rekonstruierten Ge(001)-Oberfläche nach letztgenannter Präparation zeigt Abb. 6.25. Auf dem oberen Bild sind drei Ge(001)-Terrassen zu erkennen, die durch monoatomare Stufen der Höhe 1,4 Å voneinander getrennt sind. Markantestes Merkmal der Struktur auf den Terrassen sind runde Erhöhungen, in der Anordnung von Doppelstreifen. Die Doppelstreifen verlaufen geradlinig in $\langle 1\bar{1}0 \rangle$-Richtungen, wobei die Orientierung der Streifen beim Übergang zur nächsten (001)-Netzebene alterniert. Der Abstand der Doppelstreifen beträgt $5a$ und die Maxima der Doppelstreifen bilden lokal ein (1×1)-Muster. Die Anordnung der Maxima weist demnach eine (1×5)-Periodizität auf. Die stark umrandete Fläche entspricht einer (1×5)-Einheitszelle.

Die (1×5)-Struktur ist gekennzeichnet durch eine vergleichsweise hohe Defektdichte. Die Anordnung der Erhöhungen der Doppelstreifen ist gewöhnlich unvollständig und die Erhöhungen sind oftmals gegen ihre Gitterposition verschoben. Auf hochaufgelösten Topographien wie dieser kann zwischen den Doppelreihen eine Unterstruktur aufgelöst werden. Die Unterstruktur erscheint $\sim 1,5$ Å tiefer als die Doppelreihen und weist entlang der Reihen ebenfalls eine $1a$ Periodizität auf. Um die Details der (1×5)-Rekonstruktion deutlicher zeigen zu können, wird ein Ausschnitt des oberen Bildes (Kasten) darunter noch einmal vergrößert dargestellt. Am Ende einer der Doppelreihen (A) markieren die Pfeile eine Reihe von fünf Erhöhungen, die senkrecht zu der Doppelreihe orientiert ist und der Unterstruktur zugeordnet wird. Wir nehmen an, daß die Unterstruktur auf diese Weise auch unter den Streifen fortgeführt wird.



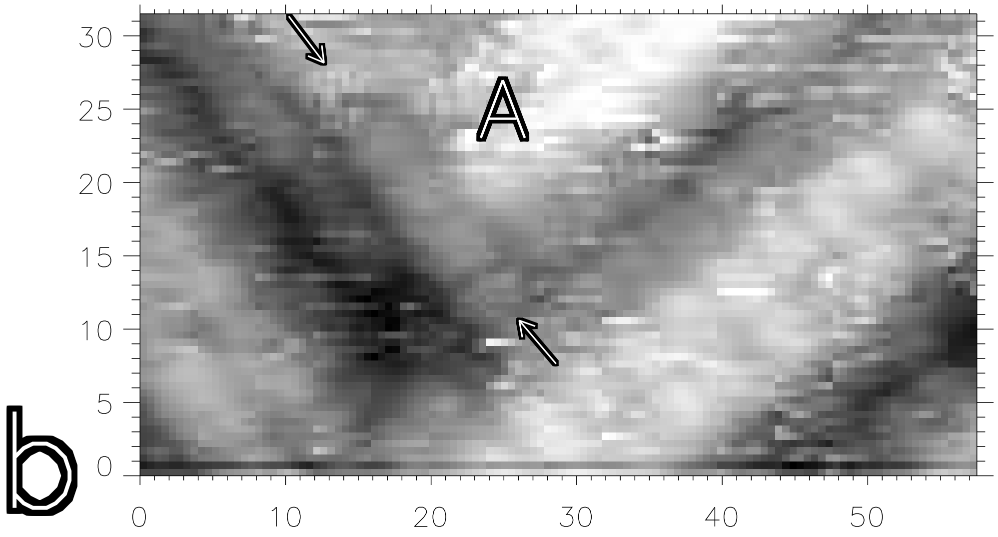


Abbildung 6.25: STM-Topographien einer Ge(001)(1×5)-Pb Rekonstruktion nach Deposition von 1,0 ML Pb bei 300 °C. Der Ausschnitt (a) zeigt auf drei Ge-Terrassen die (1×5)-Phase, die durch helle Doppelreihen gekennzeichnet ist ($U = +72\ mV,\ I = 0,2\ nA$). In (b) ist ein Ausschnitt der oberen Abbildung (Kasten) vergrößert dargestellt. Am Ende einer Doppelreihe (A) ist zwischen den Pfeilen eine Unterstruktur mit (1×1)-Periodizität zu erkennen.

Die Unterstruktur hat demnach (1×1)-Periodizität. Relativ zu dieser (1×1)-Lage befinden sich die Erhöhungen der Doppelstreifen fehlgeordnet in der Nähe von Brückenpositionen.

V. Jahns et al. führten SXRD-Experimente an der Ge(001)(1×5)-Pb Rekonstruktion durch. Ihre Ergebnisse sind in der Dissertationschrift von V. Jahns [128] veröffentlicht, aus der auch die Pattersonfunktion in Abb. 6.27 (links) entnommen ist. Die Anordnung der Abstandsvektoren entspricht im wesentlichen der Anordnung der Abstandsvektoren einer Ge(001)-Lage. Da die Pb-Atome gegenüber den Ge-Atomen eine erheblich größere Streukraft besitzen, wird die Pattersonfunktion durch die Pb-Atome dominiert. Die Pb-Atome bilden demnach eine (1×1)-Lage. Eine fünffache Überperiode ist in der Pattersonfunktion nicht zu erkennen. Angeregt durch unsere STM-Topographien wurde das Startmodell einer einfacher (1×1)-Lage von Pb-Atomen auf dem Ge(001)-Substrat um Ge-Atome auf Brückenpositionen über der (1×1) Pb-Lage erweitert, wodurch die Anpassung an die experimentellen Daten verbessert werden konnte. Ein Austausch der Atomsorten Ge $\leftrightarrow$ Pb oder die Berücksichtigung nur einer Atomsorte verschlechterte die Anpassung.

Ihr Strukturmodell der (1×5)-Rekonstruktion ohne Berücksichtigung der Fehlordnung, die diese Struktur auszeichnet, ist in Abb. 6.27 (rechts) wiedergegeben. Eine komplette (1×1)-Lage von Pb-Atomen auf Brückenplätzen bedeckt die oberste Ge-Lage. Auf der Pb-Lage liegen in Doppelreihen und auf Brückenplätzen Ge-Atome. Die Orientierung der Doppelreihen zu den Atomen der obersten Substratlage wird durch die Reihenfolge in der Bezeichnung '(1×5)' korrekt wiedergegeben, d. h. die Doppelreihen verlaufen senkrecht zur Orientierung der Dangling Bonds des Substrats. Die SXRD-Messungen deuten auf eine durchschnittliche Verschiebung der Pb-Atome aus ihrer hochsymmetrischen Position um 1,06 Å hin, so daß Pb-Atome dimerisiert sein können. Die Anordnung der Dimere ist jedoch nicht periodisch.

Dieses Modell spiegelt die Eigenschaften der STM-Topographie sehr gut wieder. Die Erhöhungen der Doppelstreifen dürfen demnach als Ge-Atome und die Erhöhungen der Unterstruktur als Pb-Atome identifiziert werden . Die Orientierung der (1×5)-Rekonstruktion zum Substrat wurde von uns durch ein weiteres Experiment überprüft. Dazu wurde die Probe unter RHEED-Beobachtung bei etwas niedrigerer Temperatur nachgetempert, so daß in STM-Aufnahmen auf einer Ge(001)-Terrasse (1×5)- und $c(8 \times 4)$-Domänen in Koexistenz beobachtet werden konnten. Die Orientierung der (1×5)-Struktur zum Substrat stimmt mit dem Modell überein. Die Annahme, daß die oberste vollständige Substratlage nicht dimerisiert ist, wird durch die Beobachtung gestützt, das die (1×5)-Rekonstruktion im Gegensatz zur (2103)- und $c(8 \times 4)$i-Rekonstruktion keinen (2×1)- sondern einen (1×1)-Hochtemperaturphasenübergang macht.

Die Ergebnisse der SXRD- und STM-Messungen fügen sich im oben dargestellten Modell sehr gut zusammen. Dennoch ist die Frage nach der treibenden Kraft für die Ausbildung dieser ungewöhnlichen Struktur schwer zu beantworten. Die kommensurable Anordnung der Pb-Atome in der (1×1)-Lage, ihr relativ großer Abstand und ihr Adsorptionsplatz (Brückenplatz, statt vierfach-koordiniertem Pedestral- oder Valley Bridge-Platz), deuten darauf hin, daß die Pb-Atome in der (1×5)-Struktur wie in der $c(8 \times 4)$-Rekonstruktion kovalent zu den Substratatomen binden. Dann stellt sich die Frage, welche Rolle die weiteren zwei Valenzelektronen pro Pb-Atom einnehmen und was diese Anordnung gegenüber der $c(8 \times 4)$-Struktur begünstigt. Sind die Pb-Atom wie vermutlich in der $c(8 \times 4)$-Rekonstruktion sp^3-hybridisiert, bleiben ohne Bindungen zu benachbarten Pb-Atomen zwei Dangling Bonds pro Pb-Atom ungesättigt. Die Ge-Atome der Doppelreihe könnten dazu dienen, zumindest einen Teil der Dangling Bonds der Blei-Lage abzusättigen. Gegen die Vorstellung von gerichteten Pb-Bindungen spricht neben der unzureichenden Absättigung der Dangling Bonds auch der Adsorptionsplatz der Ge-Atome über den Ge-Atomen der ersten Substratlage. Für Pb-Atome

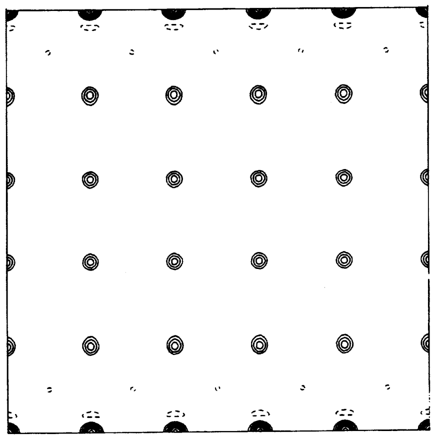


Abbildung 6.26: Links: Pattersonfunktion der (1 × 5)-Rekonstruktion unter Berücksichtigung aller beobachteten Reflexe. Es sind fünf (1 × 5)-Zellen dargestellt. Die Maxima entsprechen den interatomaren Abständen einer Ge(001)(1 × 1)-Atomlage (aus [128])

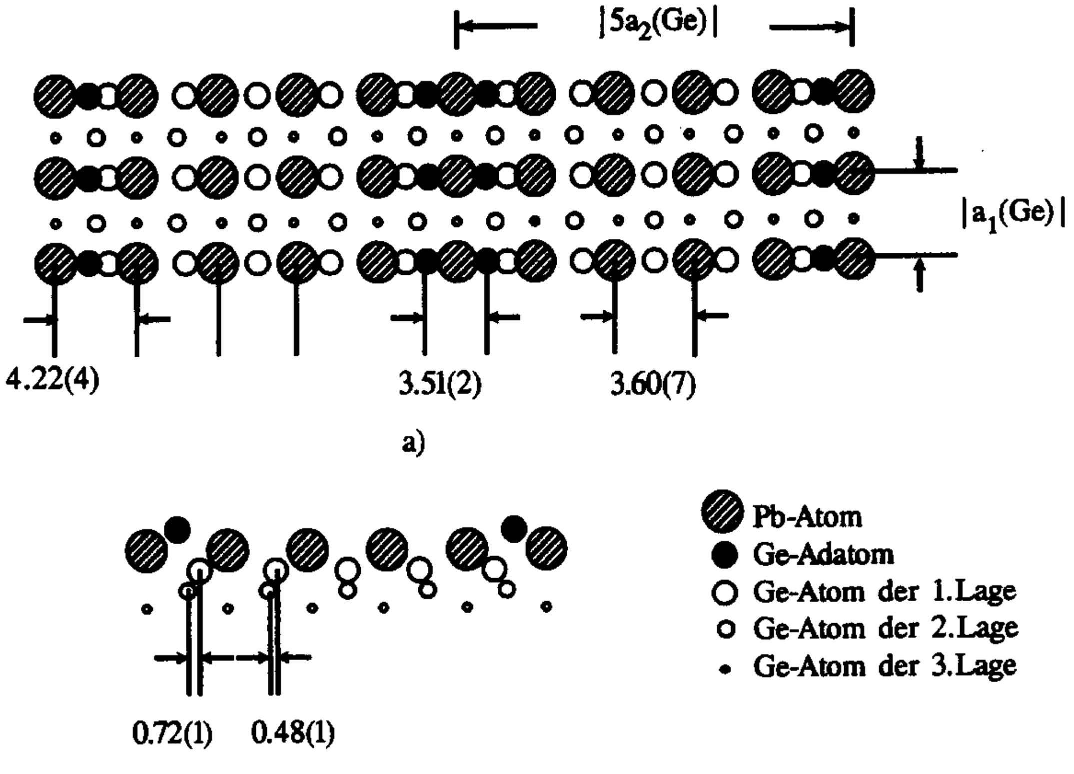


Abbildung 6.27: Strukturmodell der (1 × 5)-Rekonstruktion ohne Berücksichtigung der Fehlordnung (aus [128]).

mit tetraedrischen Bindungswinkeln würden die Ge-Atome der Doppelreihe über den Atomen der dritten Substratlage erwarten. Eine weitere Möglichkeit besteht darin, daß die Pb-Atome nicht sp^3-hybridisiert sind und somit nur zwei Valenzen besitzen. Durch die Adsorption der (1×1)-Pb-Lage können so alle Valenzen des Substrats und der Adsorbatlage abgesättigt werden. Das Motiv für das Auftreten der Ge-Doppelreihe bleibt dabei unklar.

Wahrscheinlich ist keines dieser vereinfachten Valenzbilder zutreffend, denn sie erklären nicht den hohen Anteil an Fehlordnung und die hohen Temperaturfaktoren in der Pb-Lage, die auf eine Tendenz zur Ausbildung von Pb-Pb-Bindungen und eine hohe Beweglichkeit der Pb-Atome hindeuten. Wir vermuten, daß die Bindung zwischen den Pb-Atomen wie in den dichtgepackten Strukturen (2103) und $c(8 \times 4)$i vorwiegend metallischen Charakter haben. Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, daß für die Auflösung der Pb-Lage in den STM-Topographien kleine Tunnelspannungen nahe dem Fermi-Niveau notwendig waren. Ein schlüssiges Motiv für die Ausbildung der Ge-Doppelreihe bietet aber auch dieser Ansatz nicht.

Yang et al. [124] beobachteten ebenfalls eine (1×5)-Rekonstruktion, konnten in ihren STM-Bildern aber lediglich Reihen im Abstand von $5a$ auflösen. Die Erhöhungen auf den Reihen waren im allgemeinen ungeordnet, gelegentlich waren sie in kleinen Bereichen zickzackförmig angeordnet. Diese Reihen können den Ge-Doppelreihen in unseren Abbildungen zugeordnet werden, für die, abhängig von der Präparation, ebenfalls eine hohe Dichte an Fehlstellen beobachtet wurde. Sie schlagen alternativ zwei Strukturmodelle vor, die wie für die (2103)- und $c(8 \times 4)$i-Rekonstruktion auf regelmäßigen Dimerreihen basieren und deshalb nach Kenntnis der Ergebnisse der SXRD-Messungen verworfen werden müssen.

Weiter berichten Yang et al., daß auf Proben mit (2103)- und (1×5)-Domänen in Koexistenz durch Tempern unter Pb-Verlust ein Phasenübergang stattfindet und anschließend (2103)-Domänen mit Domänen der leichten $c(8 \times 4)$-Struktur koexistieren. Diese Beobachtung widerspricht eindeutig unseren Erfahrungen, die in Abb. 6.3 zusammengefaßt sind. Die (1×5)-Rekonstruktion ist nach unserer Erfahrung in Bedeckungsbereich zwischen 1,0 ML und 1,7 ML bis zur Desorptionstemperatur stabil. Unterhalb einer Monolage wurde keine Transformation zur leichten $c(8 \times 4)$-Struktur beobachten, sondern die Ausbildung der sogenannten "Rauhen Phase", die im folgenden Abschnitt beschrieben wird.

6.3.9 Die Rauhe Phase

Bemerkenswert und ungewöhnlich ist nicht nur die Struktur der (1×5)-Rekonstruktion, sondern auch ihre Entstehung mit steigender Pb-Bedeckung. Im Gegensatz zu alle übrigen Pb-induzierten Phasen wird für die (1×5)-Phase unterhalb ihrer Sättigungsbedeckung nicht die Koexistenz mit der reinen Oberfläche oder Rekonstruktionen niedrigerer Bedeckung beobachtet. Die (1×5)-Phase bilden sich erst bei Erreichen der vollständigen Sättigungsbedeckung.

Im RHEED stellt sich die Entwicklung der (1×5)-Rekonstruktion während des Aufdampfens von Pb bei 300 °C folgendermaßen dar. Zunächst verliert das (2×1)-Beugungsbild der reinen Ge(001)-Oberfläche rasch an Intensität und Schärfe. Zusätzlich erscheinen neben den ganzzahligen Reflexen aufgeweitete Satellitenreflexe, deren Abstand mit der Pb-Bedeckung zunimmt. Nahe 1 ML verschwinden die halbzahligen Reflexe vollständig und weitere gebrochenzahlige Reflexe treten hinzu, bis sich schließlich ein scharfes (1×5)-Beugungsbild ausbildet.

Alternativ kann mit gleichem Ergebnis auch bei RT aufgedampft und anschließend nachgetempert werden. Diese Variante wurde für die Präparation der Oberfläche genutzt, die in Abb. 6.28 und 6.29 dargestellt ist. Nach der RT-Deposition von 0,25 ML Pb wies die Ober-

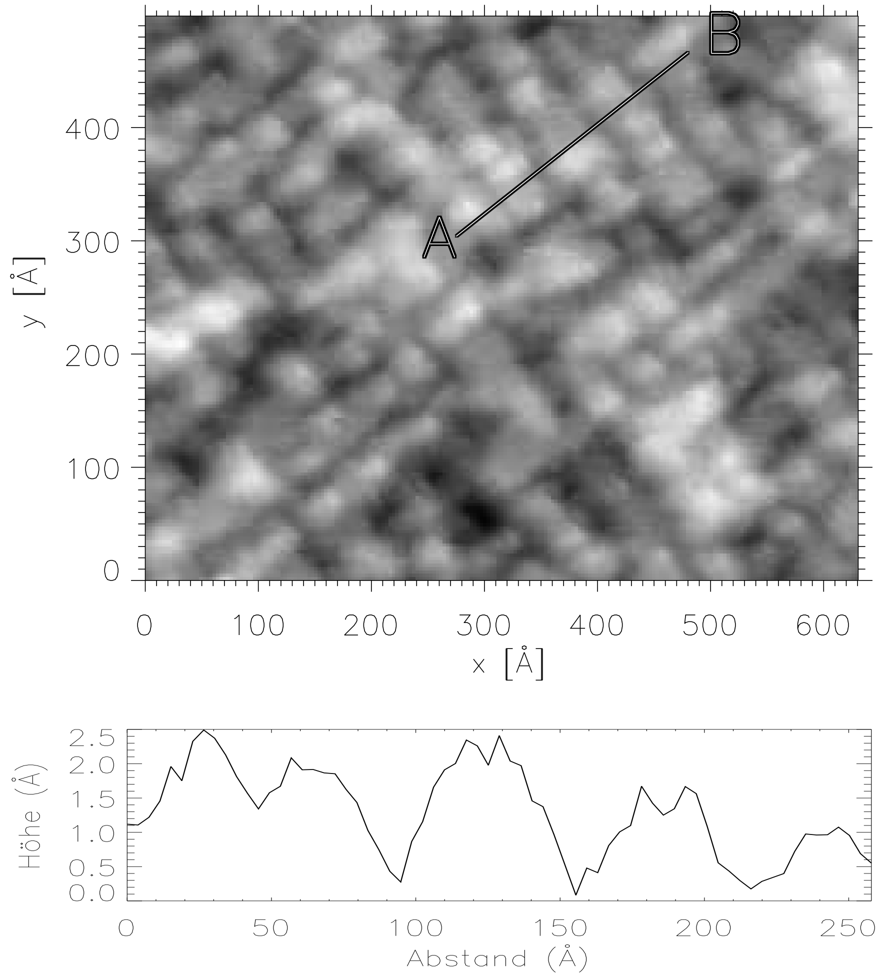


Abbildung 6.28: Oben: STM-Topographie der Rauhen Phase nach Deposition von 0,25 ML Pb bei RT und Tempern bei 300 °C ($U = -1,1\ V,\ I = 7,9\ nA$). Unten: Höhenprofil des STM-Bildes zwischen den Punkten A und B. Der mittlere Abstand der Streifen beträgt 50 Å.

fläche koexistierende Domänen der Pb-induzierten c(8×4)-Phase und der reinen (2×1)-rekonstruierten Ge(001)-Oberfläche auf. Die Oberfläche war abzüglich der Stufenfolge durch die Fehlorientierung des Probenoberfläche atomar eben. Nach dem Tempern der Probe bei 300 °C für 15 min veränderten sich die Eigenschaften der Oberfläche drastisch. Im größeren Ausschnitt (Abb. 6.28) gleicht die Oberfläche einem Netzwerk sich kreuzender Streifen. Der mittlere Abstand der Streifen beträgt 50 Å, die mittlere Breite der einzelnen Streifen beträgt 25 Å und die Länge der Streifen variiert zwischen 50 und 250 Å.

In höher aufgelösten STM-Topographien wie Abb. 6.29 ist zu erkennen, daß die Streifen schmalen Ge(001)-Terrassen zugeordnet werden können. Die Terrassen zeigen größtenteils zickzackförmige Reihen im Abstand von $2a$. Die Reihen verlaufen senkrecht zur Längsrichtung der Streifen. Ein kleiner Teil der Terrassen zeigt geradlinig verlaufende Reihen im Abstand von $\sim 1a$. Die Orientierung der Reihen alterniert beim Übergang zur nächst höheren oder tieferen Terrasse. Durch Abzählen der Stufen und Messen der Korrugation in den STM-Bildern wurde bestimmt, daß auf dieser rauhen Oberfläche bis zu fünf Ge-Substratlagen offen liegen.

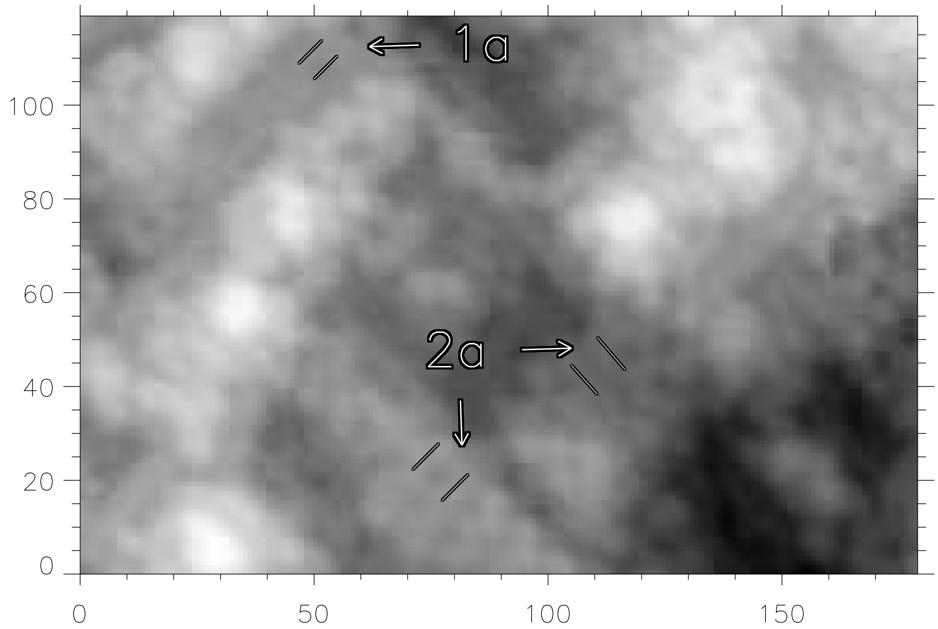


Abbildung 6.29: Hochaufgelöste STM-Topographie der gleichen Oberfläche wie in Abb 6.28. Auf Ge(001)-Terrassen vier verschiedener Lagen verlaufen Reihen mit Abstand $1a$ und $2a$ ($U = -1,5\ V,\ I = 2,1\ nA$).

Ein LEED-Bild dieser Oberfläche ist in Abb. 6.7 (rechts) gezeigt. Der Abstand der Satellitenreflexe von den benachbarten ganzzahligen Reflexen weist auf einen Abstand von 10–12a im Ortsraum hin, welchen wir in den STM-Messungen als Abstand der Streifen, d. h. äquivalenter Ge(001)-Terrassen, wiederfinden. Die Satellitenreflexe spiegeln demnach eine morphologische Eigenschaft der Oberfläche, nämlich die Abfolge der Terrassen, wieder. Die halbzahligen Reflexe werden durch die Struktur auf den Terrassen hervorgerufen. Sie sind im Vergleich zur reinen Ge(001)(2 × 1)-Oberfläche schwächer und weniger scharf, was auf die geringe Größe der Domänen zurückzuführen ist.

Im folgenden möchte ich einen Ansatz zur Interpretation unserer Beobachtungen vorschlagen: Die Zickzack-Reihen auf den Terrassen stellen Ge-Dimerreihen dar. Im Gegensatz zur reinen Fläche ist die Oberfläche jedoch über mehrere Lagen rauh. Die Ursache für die Ausbildung der Rauhigkeit könnte in einem Ausgleich von Verspannungen in der Oberfläche zu finden sein. Wie bereits in Abschn. 6.3.4 beschrieben, wird nach dem Aufdampfen von 0,4 ML Pb bei 200 °C beobachtet, daß ein kleiner Anteil der Pb-Atome substitutionell in die Dimerreihen eingebaut ist und dabei Substratatome aus den Dimerreihen verdrängt. Es ist anzunehmen, daß mit zunehmender Temperatur dieser Prozeß fortschreitet und die Dichte der substitutionellen Pb-Atome in der Dimerstruktur steigt. Der größere kovalente Radius der Pb-Atome führt zu einer Verspannung der kovalent gebundenen Dimerstruktur der Oberfläche. Die Oberfläche bricht auf, und die Verspannungen relaxieren an den zusätzlich entstandenen Stufenkanten. Leider sind uns keine Messungen mit höherer Auflösung und komplementären Tunnelspannungen gelungen. Substitutionelle Pb-Dimere waren in den Messungen nicht nachzuweisen, und unsere Erklärung bleibt deshalb spekulativ.

Die kleinen Domänen der geradlinig verlaufenden Reihen mit Abstand $1a$ könnten den

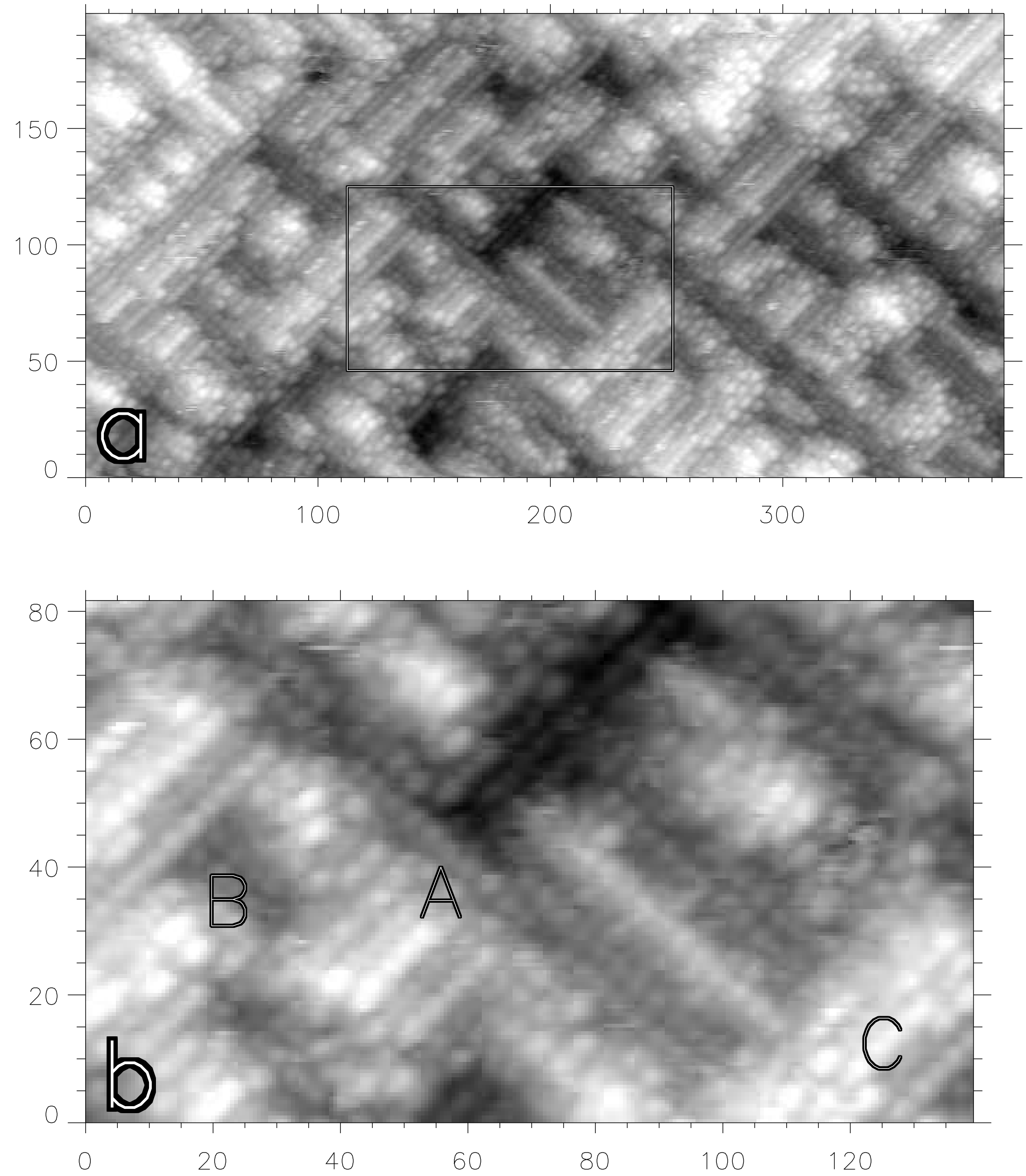


Abbildung 6.30: STM-Topographie der Rauhen Phase nach Deposition von $\geq$ 1,0 ML Pb bei 300 °C (a) und Ausschnittsvergrößerung (b). Die Buchstaben markieren einfache (A), zweifache (B) und dreifache (C) Adatomreihen auf einer (1×1)-Unterstruktur ($U = -1,0\ V,\ I = 3,9\ nA$).

Übergang zu einer weiteren Erscheinungsform der Rauhen Phase darstellen, welche bei höheren Bedeckungen zu beobachten ist. Der Ausdruck "Rauhe Phase" bezeichnet tatsächlich nicht eine einheitliche atomare Struktur der Oberfläche, sondern bezieht sich allein auf eine gemeinsame morphologische Eigenschaft. Wie gerade gezeigt wurde, wahrt die Oberfläche bei niedrigen Pb-Bedeckungen nach dem Tempern lokal die Dimerreihenstruktur der reinen Oberfläche. Mit steigender Bedeckung ändert sich die lokale Struktur, während die Rauhigkeit der Oberfläche bis zur Ausbildung der regelmäßigen (1×5)-Phase erhalten bleibt.

Die Abbildung 6.30 zeigt eine Ge(001)-Oberfläche nach der Deposition von etwas weniger als 1,0 ML Pb bei ~ 300 °C. Abzüglich der Terrassenfolge durch den Fehlschnitt der Probe zur (001)-Ebene liegen auf der Oberfläche drei aufeinanderfolgender Ge(001)-Lagen offen. Wie für die Rauhe Phase bei niedriger Bedeckung ist ein Streifenmuster zu erkennen. Die Streifen verlaufen im Gegensatz zur niedrigbedeckten Phase geradlinig. Der Abstand der Streifen in den STM-Bildern beträgt über viele Streifen gemittelt ~ 23 Å $(5{,}75a)$. In der Ausschnittvergrößerung ist auf allen Terrassen der verschiedenen Lagen eine (1×1)-Unterstruktur zu erkennen. Die streifenartige Erscheinung wird durch zusätzliche Erhöhungen auf dem (1×1)-Muster hervorgerufen. Die Streifen ähneln den Doppelreihen der (1×5)-Rekonstruktion. In diesem Bedeckungsbereich treten jedoch bevorzugt Einzelreihen auf (z. B. bei A), aber auch fehlgeordnete Doppelreihen (B) und Dreierreihen (C).

Die Eigenschaften der LEED-Bilder dieser Oberfläche (ohne Abbildung) passen sich gut in das Bild ein, welches mittels STM gewonnen wurde. Die Satellitenreflexe sind im Vergleich zur niedrig bedeckten Rauhen Phase schärfer. Ihr Abstand entspricht im Ortsraum $(5,8 \pm 0,2)a$. Halbzahlige Reflexe wurden nicht beobachtet, was darauf hindeutet, daß die Dimerstruktur tatsächlich aufgehoben ist.

Zusammenfassend möchte ich folgendes Bild von der Entwicklung der (1×5)-Rekonstruktion mit steigender Bedeckung und Probentemperaturen oberhalb 300 °C vorschlagen. Im Anschluß an die Aufrauhung der Oberfläche durch den substitutionellen Einbau der Pb-Atome in die Dimerreihenstruktur bilden sich auf den schmalen Terrassen Domänen mit (1×1)-Struktur aus. Die (1×1)-Struktur wird als (1×1)-Pb-Lage interpretiert. Auf der (1×1)-Lage ordnen sich in Reihen Ge-Atome an. Die Oberfläche ist nach Deposition von 1,0 ML Pb komplett durch eine (1×1)-Lage abgeschlossen und die Rauhigkeit heilt durch weiteres Tempern aus. Die Ge-Atome bilden Doppelreihen im Abstand $5a$ und die Oberfläche ist schließlich (1×5)-rekonstruiert.

Angesichts der allgemeinen Einschätzung, daß Pb und Ge eine abrupte, nicht-reaktive Grenzschicht ausbilden, ist es überraschend, daß das Blei in der Lage ist, die Morphologie der Substratoberfläche so drastisch zu ändern. Auch das Strukturelement der aufschwimmenden Substratatome auf der geschlossenen Adsorbatlage ist in diesen Zusammenhang ungewöhnlich, wurde aber bereits für das System Ag/Ge(111) vorgeschlagen [142]. Die Rauhe Phase und die (1×5)-Rekonstruktion besitzen in den verwandten Systemen Pb/Ge(111), Pb/Si(111) und Pb/Si(001) kein Äquivalent. Dagegen zeigen unsere ersten Messungen mit LEED und STM am Adsorbatsystem Sn/Ge(001) weitgehende Übereinstimmung mit der Rauhen Phase bei niedriger Bedeckung. Ein weiteres Beispiel für eine adsorbat-induzierte Aufrauhung der Oberfläche bietet das Adsorbatsystem Sb/Ge(001), welche in Kap. 8 behandelt wird.

Abschließend sollen in diesem Zusammenhang die EELS-Studien von Zhao et al. [143, 144] und Zhang et al. [121] diskutiert werden. Sie leiten aus ihren Messungen die Ausbildung einer gemischten Grenzschicht (*intermixed interfacial phase*) zwischen Substrat und Adsorbat ab, welche bis zu 10 Å in das Substrat hinabreicht. Sie finden diese gemischte Grenzschicht in den Systemen Pb/Si(111) und Pb/Si(001) [143] wie auch Pb/Ge(111) und Pb/Ge(001) [144, 121]. Die Grenzschicht bildet sich nach ihren Beobachtungen unabhängig von der Substrattemperatur während der Präparation aus. Besonders ein Einbau von Adsorbatatomen bei Raumtemperatur ist schwer mit unseren STM-Messungen wie auch allen übrigen Untersuchungen in Einklang zu bringen. Die gemischte Grenzschicht bietet auch keine Erklärung für die Bildung der Rauhen Phase, denn für das System Pb/Ge(001) finden sie die gemischte Grenzschicht nur für die dichtgepackten Phasen (2103) und c(8×4)i, nicht aber für die leichte c(8×4)-Phase und die (1 × 5)-Rekonstruktion.

6.4 Pb/Si(001): Messungen und Diskussion

Die relevanten Veröffentlichungen zum System Pb/Si(001) wurden bereits in Abschn. 6.1.2 aufgeführt und sollen an dieser Stelle noch einmal kurz aufgegriffen werden. Zhao et al. [116] erstellten in einer LEED- und AES-Studie ein Phasendiagramm und fanden mit steigender Bedeckung die Rekonstruktionen (2 × 2), c(8 × 4) (mit und ohne Tempern), (4 × 1),(2 × 1) und c(4 × 4) (Abb. 6.1). In den nachfolgenden STM-Untersuchungen von Li et al. [118] und Itoh et al. [117] konnten die Rekonstruktionen (2 × 2), c(8 × 4) (bei RT), (2 × 1) und c(4 × 4) reproduziert werden. Später fanden Veuillen et al. bei niedriger Bedeckung (0,1 ML) nach Tempern zusätzlich eine (3 × 2)-Rekonstruktion.

Unsere STM-Studie konzentriert sich auf jene Strukturen in Zhao's Phasendiagramm des Adsorbatsystems Pb/Si(001), die mit STM bisher nicht untersucht oder nicht beobachtet wurden, nämlich die getemperten c(8 × 4)-Struktur und die (4 × 1)-Phase.

6.4.1 Die "leichte" c(8×4)-l Rekonstruktion und die (4×2)-Rekonstruktion

In den Studien von Li et al. [118] und Itoh et al. [117] wurde die Pb-Deposition ausschließlich bei Raumtemperatur durchgeführt und nicht nachgetempert. Die Abbildungen der Si(001)c(8×4)-Rekonstruktion in beiden Veröffentlichungen gleichen vollständig unseren Abbildungen der Ge(001)c(8×4)-Rekonstruktion. Jeweils sechs runde Erhebungen gleicher Höhe in nahezu hexagonaler Anordnung bilden die Basiselemente der c(8 × 4)-Struktur. Allerdings wurden ausschließlich Abbildungen der besetzten Zustände dargestellt, so daß die charakteristische Spannungsabhängigkeit der STM-Bilder der Ge(001)c(8 × 4)-Rekonstruktion für die Si(001)c(8 × 4)-Rekonstruktion nicht gezeigt wurde.

Im Gegensatz zu den erwähnten Studien wurde von uns die Präparation der Si(001)c(8 × 4)-Phase durch Pb-*Desorption* gewählt. Die in Abb. 6.31 und 6.32 abgebildeten Oberflächen wurde durch kurzes Heizen einer hochbedeckten, (2 × 1)-rekonstruierten Probe auf 460 °C präpariert. Das gleiche Ergebnis stellt sich durch Aufdampfen im Desorptionsgleichgewicht bei 700 °C mit anschließendem Nachtempern bei 630 °C für 30 s ein. Die Möglichkeit zur Präparation der c(8 × 4)-Phase durch Desorption ist bemerkenswert, da sie für die Ge(001)c(8 × 4)-Rekonstruktion nicht gegeben ist. Wie in Abschn. 6.3.1 beschrieben, ist die Ge(001)c(8 × 4)-Phase metastabil und geht abhängig von der Bedeckung durch Heizen in die (1 × 5)-Phase oder die Rauhe Phase über. Die Si(001)c(8 × 4)-Phase ist dagegen bis zur Pb-Desorptionstemperatur stabil. Das System Pb/Si(001) weist kein Gegenstück zur (1 × 5)-Phase oder Rauhen Phase des Systems Pb/Ge(001) auf.

Die Abbildung 6.31 zeigt auf den beiden Ge(001)-Terrassen überwiegend eine c(8 × 4)-Kettenstruktur. Die Größe der c(8×4)-Domänen beträgt typisch 200×200 $Å^2$ und übersteigt damit deutlich die Größe der Pb-induzierten c(8 × 4)-Domänen auf der Ge(001)-Oberfläche. Diese Eigenschaft spiegelt sich auch in der Schärfe der Überstrukturreflexe des c(8×4)-LEED-Bildes in Abb. 6.33.a wieder. Die Domänen werden durch Stufenkanten, Antiphasendomänengrenzen (bei A) und Domänen anderer Rekonstruktionen begrenzt. So ist etwa bei (B) eine

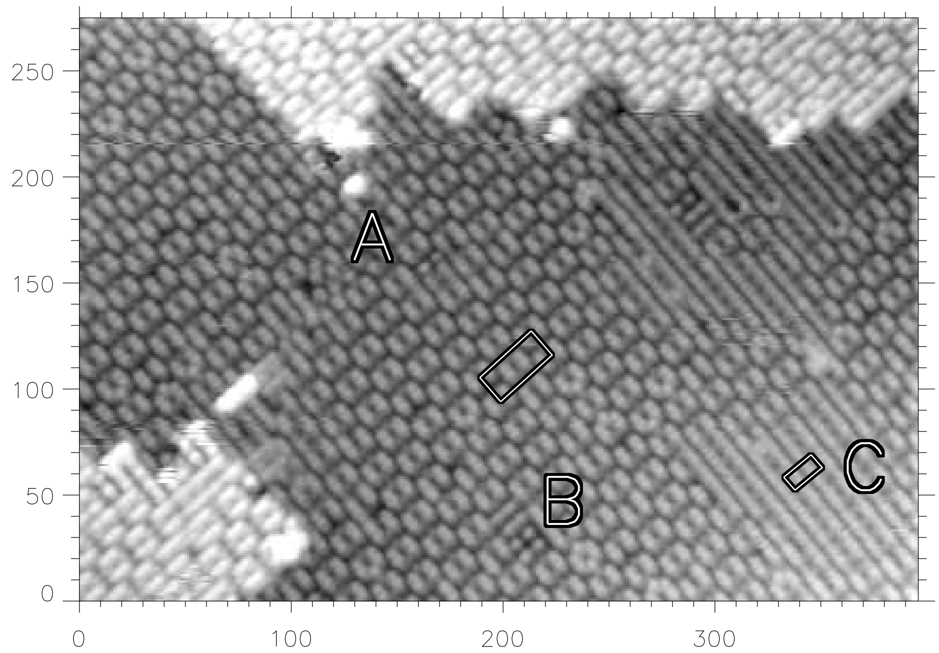


Abbildung 6.31: STM-Topographie einer Si(001)-Oberfläche nach dem Aufdampfen von 2 ML Pb und anschließender Desorption bei ~ 460 °C. Neben c(8×4)-rekonstruierten Bereichen (A) sind Domänen der (2×2)-Phase (B) und einer (4×2)-Rekonstruktion (C) zu erkennen. Eine c(8×4)-Einheitszelle ist eingezeichnet ($U = -2,0\ V,\ I = 0,6\ nA$).

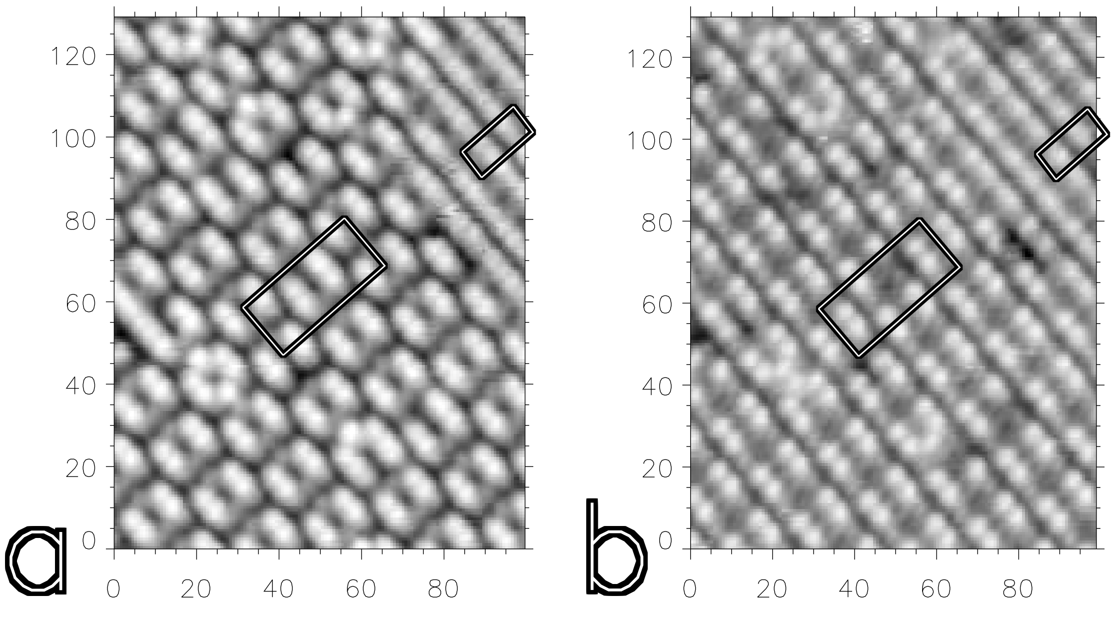


Abbildung 6.32: Simultan aufgenommene STM-Topographien bei entgegengesetzter Tunnelspannung. Die c(8×4)- und (4×2)-Einheitszellen markieren jeweils den gleichen Probenort (a: $U = -2,0\ V,\ I = 0,6\ nA$, b: $U = +2,0\ V,\ I = 0,6\ nA$).

kleine (2×2)- bzw. (4×2)-Domäne zu erkennen. Ihre Struktur ordnen wir der bekannten (2×2)-Rekonstruktion mit Sättigungsbedeckung 0,5 ML zu, die für Pb/Si(001) bei RT und für viele weitere Adsorbatsysteme beobachtet wurde (vgl. auch Abschn. 6.3.2). Bei (C) ist ein größerer Bereich mit einer anderen (4×2)-Struktur zu erkennen, auf die im folgenden noch näher eingegangen wird. Störungen der Periodizität durch breitere Ketten ($5a$), wie sie für die Ge(001)c(8×4)-Pb und Si(001)c(8×4)-Sn Rekonstruktionen typisch sind, wurden für die Si(001)c(8×4)-Pb Struktur nicht beobachtet.

Eine weitere und bedeutende Eigenschaft dieser getemperten c(8×4)-Struktur, die sie von den genannten c(8×4)-Strukturen und auch der bei RT präparierten Si(001)c(8×4)-Pb Struktur unterscheidet, verdeutlicht Abb. 6.32. Die beiden Topographien wurden simultan aufgenommen und zeigen den gleichen Ausschnitt der Oberfläche bei Abbildung der besetzten Zustände (a) und der unbesetzten Zustände (b). Der überwiegende Teil des Ausschnitts ist c(8×4)-rekonstruiert. Oben rechts ist ein (4×2)-rekonstruierter Bereich zu erkennen. Die c(8×4)- und (4×2)-Einheitszellen markieren jeweils den gleichen Ort auf der Probe. Im Gegensatz zur Struktur der bekannten c(8×4)-Rekonstruktion werden die Abbildungen in beiden Topographien durch vier Erhöhungen pro Strukturelement dominiert. Wie für die Ge(001)c(8×4)-Pb Struktur erscheinen die Erhöhungen in den Topographien komplementärer Tunnelspannungen gegeneinander um $2a$ entlang der Ketten verschoben. Im Abbild der besetzten Zustände komplettieren schwache Erhöhungen in der mittleren Reihe das erwartete Sechseck, während an der entsprechenden Stelle im Abbild der unbesetzten Zustände kein Signal zu erkennen ist. An einigen Stellen wie etwa links unter der markierten c(8×4)-Einheitszelle werden auch die Erhöhungen in der Mitte der Reihen hell abgebildet. Hier entspricht die Abbildung der Strukturelemente für beide Polaritäten vollständig der Abbildung der konventionellen c(8×4)-Struktur.

Da die vollständigen Einheiten mit sechs gleichen Maxima korrekt abgebildet werden, kann ein Spitzenartefakt als Erklärung für die ungewöhnliche Abbildung der getemperten c(8×4)-Struktur ausgeschlossen werden. Wir nehmen statt dessen an, daß die mittlere Pb-Atomreihe in der getemperten c(8×4)-Struktur fehlt und durch Si-Atome ersetzt wird. Die Si-Atome werden auf Grund ihres geringeren kovalenten Radiuses deutlich schwächer abgebildet. Für die Substitution der mittleren Pb-Reihe durch Si-Atome vermuten wir zwei Ursachen. Die Oberfläche verarmt durch Desorption von Pb unter den Wert der Sättigungsbedeckung der konventionellen c(8×4)-Struktur. Die fehlenden Adsorbatatome werden durch die chemisch ähnlichen Substratatome substituiert. Weiter darf angenommen werden, daß die konventionelle c(8×4)-Struktur wegen des großen kovalenten Radiuses der Pb-Atome unter Streß steht. Dieser Streß wird durch die Substitution der mittleren Pb-Atomreihe abgebaut. Der Einbau der Substratatome setzt aber eine Beweglichkeit der Substratatome voraus, die erst durch das Tempern ermöglicht wird. Daß Substratatome während des Temperns bzw. der Pb-Desorption prinzipiell beweglich sind, wird an dem im Vergleich zu ungetemperten Si(001)-Oberflächen veränderten Stufenkantenverlauf der getemperten c(8×4)-Oberfläche deutlich. Die Stufenkanten verlaufen bevorzugt gerade und sind den Konturen der c(8×4)-Einheiten angepaßt.

Für die Si(001)-Oberfläche sind also zwei kommensurable c(8×4)-Rekonstruktionen zu unterscheiden. Nach ihrer Pb-Bedeckung möchten wir die konventionelle Struktur die *schwere* c(8×4)-s Rekonstruktion und die Struktur nach Desorption die *leichte* c(8×4)-l Rekonstruktion nennen. Die Modelle beider Rekonstruktionen sind schematisch in Abb. 6.35 dargestellt. Einen Hinweis auf die Existenz eines weiteren Beispiels zweier verschiedener c(8×4)-Strukturen bei identischem Beugungsbild geben die XSW-Messungen von Lyman et al. an der Si(001)c(8×4)-Sn Rekonstruktion [136]. Sie präparierten die Oberfläche ebenfalls durch

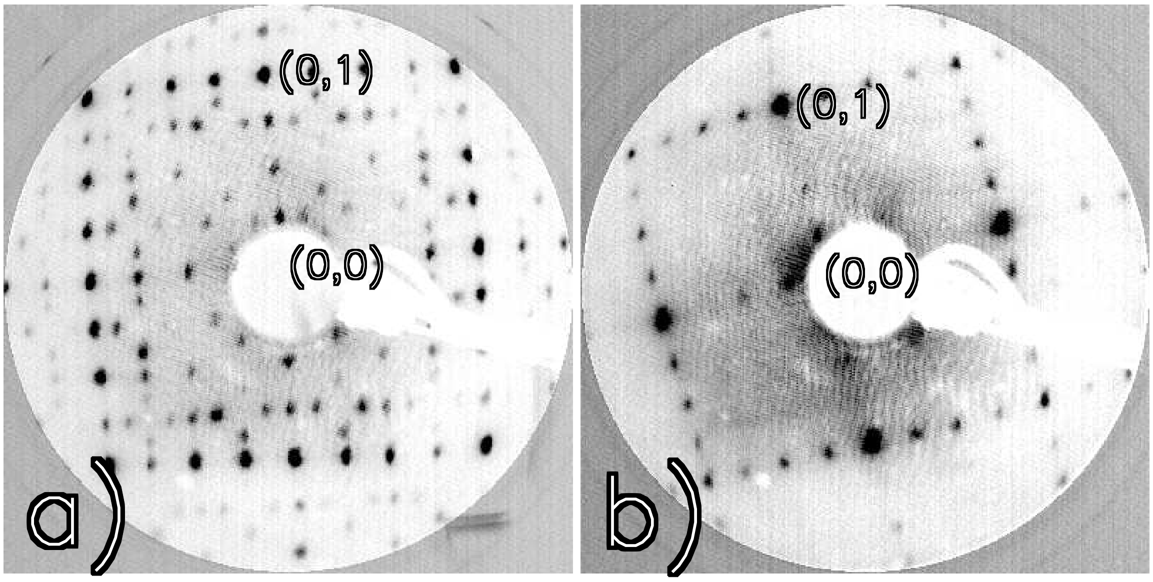


Abbildung 6.33: a): LEED-Bild der Pb-induzierten Si(001)c(8$\times$4)-l Rekonstruktion bei einer Elektronenenergie von 44,8 eV. b): LEED-Bild der Si(001)(4 $\times$ 1)-Pb Rekonstruktion nach Deposition von $\sim 0,5$ ML Pb auf eine c(8 $\times$ 4)l-rekonstruierte Oberfläche. Elektronenenergie 54,5 eV.

Desorption von höheren Bedeckungen und beobachteten in der Mitte des Bedeckungsbereichs der c(8$\times$4)-Rekonstruktion signifikante Veränderungen der Adatomgeometrie. Sie führen diese Änderungen allerdings auf Sn-Atome der zweiten Lage zurück, die auf Grund ihrer hohen Mobilität nicht merklich zum STM- und Beugungsbild beitragen.

Die (4 $\times$ 2)-Rekonstruktion, die in Abb. 6.32 jeweils rechts oben zu erkennen ist, wurde mit STM bisher ebenfalls nicht beobachtet. Die Struktur der (4 $\times$ 2)-Rekonstruktion scheint eng verwandt mit der Struktur der c(8 $\times$ 4)-l Rekonstruktion. Der Übergang zwischen den Domänen beider Rekonstruktionen ist fließend und die beiden Phasen unterscheiden sich im wesentlichen nur durch die Korrugation der Erhöhungen entlang der Ketten. Die Eigenschaften der (4$\times$2)-Rekonstruktion lassen sich gut in einem modifizierten c(8$\times$4)-l Modell beschreiben, welches statt asymmetrischer Dimere symmetrische Dimere vorsieht (vgl. Abb. 6.35). Die Ursache für die Ausbildung dieser Variante der c(8$\times$4)-Rekonstruktion bleibt unklar. Ein hoher Anteil der (4 $\times$ 2)-Rekonstruktion ist möglicherweise die Erklärung für das Beugungsbild, welches Zhao et al. [116] nach Tempern der (2 $\times$ 2)-rekonstruierten Si(001) Oberfläche bei 450 °C erhielten. Es zeigt starke $\frac{1}{4}$ Reflexe zwischen benachbarten ganzzahligen Reflexen und $(\frac{1}{4}, \frac{1}{2})$ Reflexe innerhalb jedes Quadranten. Zhao et al. führte das Beugungsbild auf eine c(8 $\times$ 4)-Phase zurück, es könnte aber auch durch die (4 $\times$ 2)-Phase hervorgerufen worden sein. Bei unserer Präparation war der Anteil der (4 $\times$ 2)-Rekonstruktion an der Gesamtfläche deutlich geringer als der Anteil der c(8 $\times$ 4)-Rekonstruktion, so daß wegen der Koinzidenz der Reflexpositionen ein (4 $\times$ 2)-Anteil im Beugungsbild in Abb. 6.33.a nicht nachgewiesen werden kann.

6.4.2 Der Bedeckungsbereich zwischen c(8 $\times$ 4)-l und (2 $\times$ 1)

Zhao et al. beobachteten nach dem Aufdampfen von Pb bei RT wie auch nach Desorption im Bedeckungsbereich zwischen der c(8 $\times$ 4)- und der (2 $\times$ 1)-Phase ein (4 $\times$ 1)-Beugungsbild.

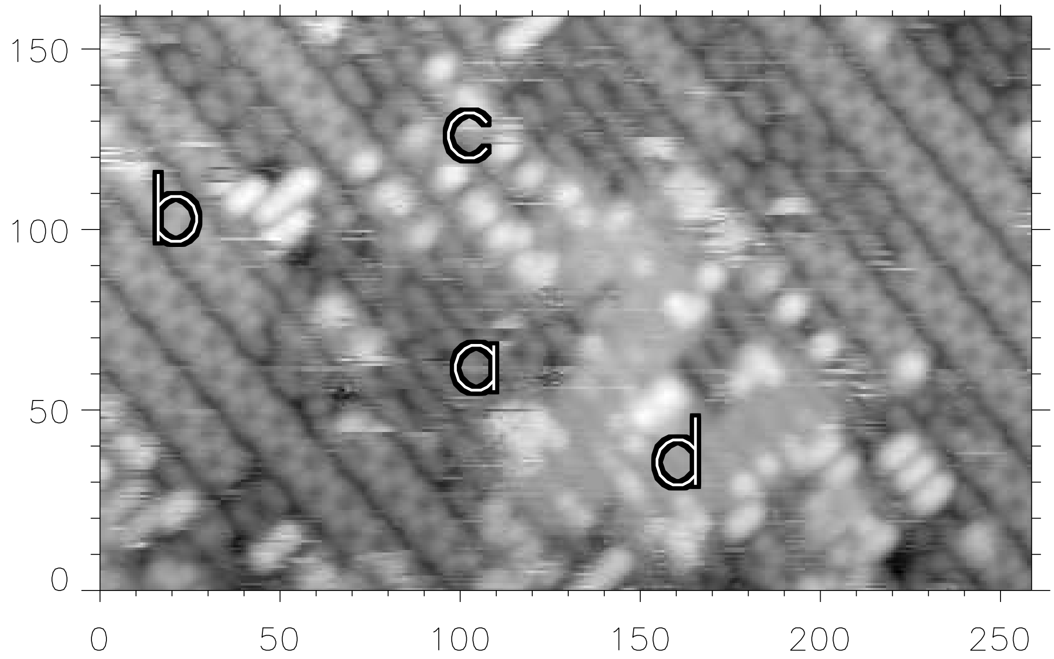


Abbildung 6.34: STM-Topographie nach Aufdampfen von $\sim 0,5$ ML Pb auf eine c(8×4)l-rekonstruierte Oberfläche und anschließendem Tempern bei ~ 200 °C. Die Ketten der c(8×4)-Rekonstruktion (a) erscheinen lokal durch Paare von Erhöhungen in zickzackförmiger Anordnung (b) und größeren runden Erhöhungen (c) überwachsen. Der Abstand der Streifen von $4a$ bleibt erhalten. Daneben ist eine (2×1)-rekonstruierte Domäne (d) zu erkennen ($U = -1,4\ V,\ I = 1,5\ nA$).

Eine (4×1)-Phase wurde von Li et al. und Itoh et al. mit STM jedoch nicht beobachtet. Beide Gruppen berichten, daß jenseits der Sättigungsbedeckung der c(8×4)-Phase allein Domänen der (2×1)-Phase in Koexistenz mit der c(8×4)-Phase treten. Unsere Messungen zeigen weitere Strukturen in diesem Bedeckungsbereich, die zusammengenommen das von Zhao et al. beobachtete (4×1)-Beugungsbild reproduzieren.

Zunächst wurde durch Deposition im Desorptionsgleichgewicht bei 700 °C und Tempern bei 630 °C für 30 s eine c(8×4)-l rekonstruierte Oberfläche präpariert. Anschließend wurden etwa 0,5 ML Pb bei RT aufgedampft und bei 250 °C 2 min nachgetempert. Die Oberfläche zeigte nach dem Abkühlen im LEED ein ausgeprägtes (4×1)-Beugungsbild (Abb. 6.33.b). Weitere $\frac{1}{4}$- und $\frac{1}{8}$-zahlige Überstrukturreflexe waren nur sehr schwach und in engen Energiebereichen zu erkennen.

Eine STM-Topographie dieser Präparation zeigt Abb. 6.34. Die dunkelsten und damit am tiefsten liegenden Bereiche entsprechen kleinen c(8×4)-l Domänen (a). Zwei weitere Strukturen (b und c) setzen die Streifenstruktur der c(8×4)-Domänen mit der Breite $4a$ fort. Die hellen Streifen (b) zeigen Paare von Erhebungen in zickzackförmiger Anordnung, die gegenüber der c(8×4)-Struktur um 0,6 Å erhöht erscheinen. Die Position der Erhebungen wurde durch Triangulation mit der benachbarten c(8×4)-Struktur bestimmt und ist im Modell in Abb. 6.35 wiedergegeben. Bei Umkehr der Polarität der Tunnelspannung verschiebt sich die Position der Paare nicht, allerdings wird jedes Paar bei positiver Probenspannung als einzelne Erhebung abgebildet. Die zickzackförmige Anordnung der Erhebungen ist zwischen

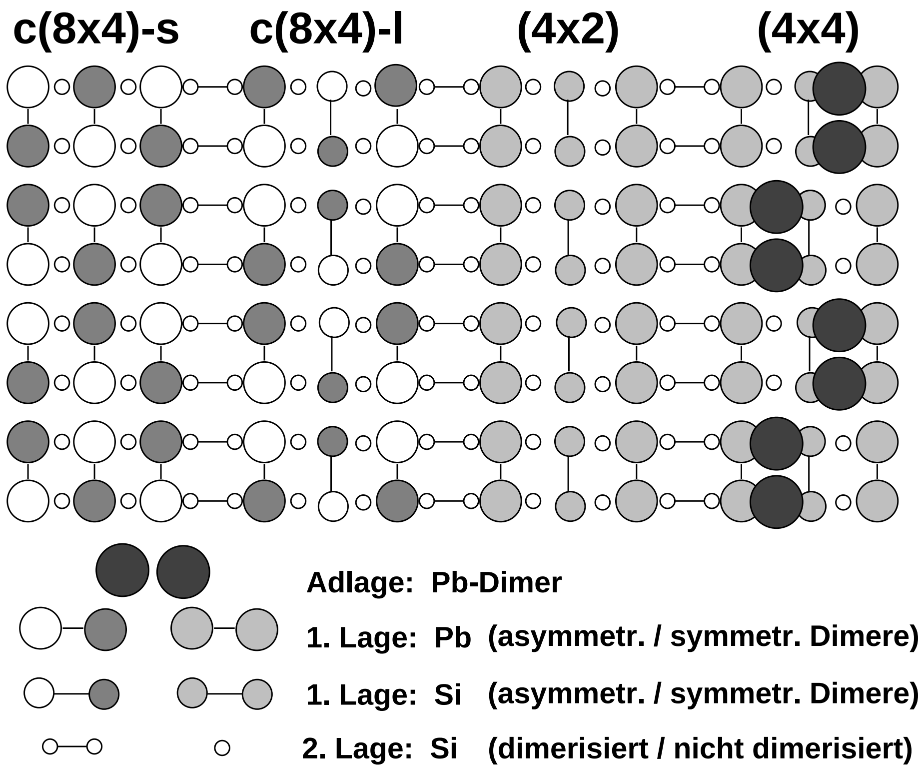


Abbildung 6.35: Schematisches Modell der vier Varianten der Pb-induzierten Si(001)c(8×4)-Rekonstruktion.

benachbarten Reihen gewöhnlich in Phase, so daß lokal eine (4×4)-Überstruktur ausgebildet wird. Es wurden auch Verschiebungen zwischen den Reihen um Vielfache von $1a$ beobachtet.

Auf der Grundlage dieser Beobachtungen wird das einfache Modell der (4×4)-Rekonstruktion in Abb. 6.35 vorgeschlagen. Pb-Atome ordnen sich paarweise auf dem c(8×4)-l rekonstruierten Substrat an. Da die Struktur der Streifen zwischen den Erhebungen eben erscheint, wurde im Modell die Verkippung der Dimere der unterliegenden c(8×4)-l Rekonstruktion aufgehoben ((4×2)-Struktur). Die Struktur der Oberfläche im Bereich (c) kann durch ein Modell beschrieben werden, wonach kleine Cluster mittig auf den c(8×4)-rekonstruierten Streifen adsorbiert sind. Soweit erkennbar, bleibt die Verkippung der Dimere der unterliegenden c(8×4)-Struktur erhalten. Über die Zusammensetzung der Cluster kann nur spekuliert werden. Vermutlich bestehen sie aus wenigen Pb-Atomen, sie können aber auch auf freigesetzte Substratatome oder Verunreinigungen zurückgeführt werden. Die Domänen aller drei genannten Strukturen sind bei dieser Präparation sehr klein. Ein scharfes Überstruktur-Beugungsbild ist insofern nicht zu erwarten. Es bleibt aber die langreichweitige Periodizität der $4a$ breiten Streifen nach der Adsorption der Zickzackketten und der Cluster auf den c(8×4)-Domänen erhalten. Diese $4a$ Periodizität sollte ein (4×1)-Beugungsbild hervorrufen, welches auch tatsächlich beobachtet wird (Abb. 6.33.b).

Neben den Varianten der c(8×4)-Rekonstruktion haben sich in diesen Bedeckungsbereich (2×1)-Domänen (Abb. 6.34(d)) ausgebildet. Mit steigender Pb-Bedeckung nimmt die Fläche der (2×1)-Domänen zu, bis letztlich die gesamte Oberfläche (2×1)-rekonstruiert ist. Analog zur Ge(001)-Oberfläche bei höherer Pb-Bedeckung wurden auf der vollständig (2×1)-rekonstruierten und getemperten Si(001)-Oberfläche bevorzugt Mehrfachstufen gefunden. Die Struktur der (2×1)-Rekonstruktion ist umstritten. Li et al. [118] schlagen vor, daß die (2×1)-Rekonstruktion aus Reihen symmetrischer Pb-Dimere aufgebaut ist. Die Sättigungsbedeckung für dieses Modell beträgt 1,0 ML. Itoh et al. [117] sehen dagegen in ihrem Modell zwei komplette pseudomorphe Pb-Lagen vor, wobei die Pb-Atome in der oberen Lage ebenfalls symmetrische Dimere ausbilden. Neuere, bisher unveröffentlichte SXRD-Messungen von M. Savage-Simkin et al. sind jedoch mit Modellen, die Pb-Dimere vorsehen, kaum verträglich [145].

Unsere STM-Messungen tragen zur Lösung der Struktur leider nur wenige Informationen bei, und hochaufgelöste Messungen, die glaubhaft die atomare Struktur der (2×1)-Phase wiedergeben, sind nicht gelungen. Jedoch sind einige Eigenschaften der (2×1)-Struktur ähnlich mit denen der dichtgepackten Pb(111)-Lagen auf Ge(001)-, Ge(111)- und Si(111)-Oberflächen. Die (2×1)-Struktur ist nach unseren STM-Messungen metallisch, da ungestörte Messungen auch im mV-Bereich möglich sind. Messungen mit Winkelaufgelöster Photoemissionsspektroskopie (ARPES) am System Pb/Si(001) von H. -J. Kim [120] zeigen ebenfalls einen Übergang von einer halbleitenden zu einer metallischen Oberfläche bei ~ 1 ML. Die (2×1)-rekonstruierten Domänen erscheinen $\sim$1 Å gegenüber benachbarten $c(8\times4)$-Domänen erhöht. Die Domänengrenzen meandrieren und sind vergleichsweise rund.

Bei ausreichender Auflösung wie in Abb. 6.34 ist auf den (2×1)-Domänen gewöhnlich eine Reihenstruktur zu erkennen. Die Orientierung und Position der Reihen wurde durch Triangulation mit den umgebenden $c(8\times4)$-Domänen ermittelt und entspricht denen der Dimerreihen der Si(001)-Oberfläche. Die beobachtete Orientierung der Reihen steht im Widerspruch zum Modell von Li et al. Ihr Modell sieht eine komplette Lage dimerisierter Pb-Atome auf dem Substrat vor. Bei pseudomorphem Wachstum rotiert die Orientierung der Dimerreihen mit jeder Lage um 90°. Die Reihen verlaufen dagegen nach unseren Beobachtungen parallel zu den Dimerreihen des Substrats. Eine parallele Ausrichtung der Pb-Dimere zu den Substratdimeren wie für die (2×2)-Rekonstruktion erscheint unter Berücksichtigung der Bindungsgeometrie für die dichtgepackte (2×1)-Phase kaum möglich. Unter der Annahme kovalenter Bindungen der Pb-Atome zum Substrat müßte die Dimerisierung des Substrats aufgebrochen werden, wodurch die Bindungslängen und -Winkel für die parallele Orientierung der Adsorbatdimere ungünstig werden.

Das Modell von Itoh ist wegen der Annahme der Doppellage mit der beobachteten Orientierung der Reihen vereinbar. Es erscheint jedoch wenig glaubhaft, daß die Diamantstruktur unter Beibehaltung der Gitterkonstanten des Si-Substrats mit den größeren Pb-Atomen über zwei Lagen fortgeführt werden kann, ohne daß Verspannungen durch Gitterfehler abgebaut werden müßten. Die (2×1)-Rekonstruktion zeichnet sich dagegen nahe der Sättigungsbedeckung durch große, nahezu defektfreie Domänen aus.

Wir vermuten deshalb, daß die Struktur der (2×1)-Rekonstruktion ähnlich der Ge(001)-(2103)-Pb Rekonstruktion durch eine verzerrte Pb(111)-Lage auf einem dimerisierten Substrat zu beschrieben ist. Die resultierende Sättigungsbedeckung von $\sim 1,5$ ML ist gut mit unserer Beobachtung vereinbar. Die abgebildete Reihenstruktur ist dann keine Eigenschaft der Adsorbatlage, sondern gibt die Symmetrie der Substratoberfläche wieder. Für die Annahme einer verzerrten Pb(111)-Adsorbatlage in der (2×1)-Struktur spricht auch die Beobachtung, daß jenseits des Monolagenbereichs das Pb in Form von flachen Inseln mit der Orientierung Pb(111)$\|$Si(001) aufwächst [118].

Verläßliche Aussagen bezüglich der Struktur der Si(001)(2×1)-Pb Rekonstruktion erwarten wir von den SXRD-Messungen, deren Auswertung jedoch zur Zeit noch nicht vollständig abgeschlossen ist [145].