

STM-Untersuchungen zur Strukturaufklärung  
reiner und adsorbatbedeckter hochindizierter  
Halbleiteroberflächen und niedrigindizierter  
Cu-Au-Legierungsoberflächen

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
des Fachbereichs Physik  
der Universität Hamburg

vorgelegt von

Jan Helge Zeysing  
aus Buchholz i.d.N.

Hamburg  
2000



## Kurzfassung

In der modernen Festkörperphysik stößt man häufiger auf Fragestellungen, die ohne detaillierte Kenntnis der atomaren Struktur von Oberflächen und ohne Verständnis der Ursachen für diese Struktur nicht erklärbar sind. Diese Dissertation liefert durch Strukturaufklärung eine detaillierte Kenntnis der atomaren Struktur sowohl von reinen und adsorbatbedeckten Ge(103)-, Si(103)- und Si(115)-Flächen als auch von den niedrigindizierten Flächen der binären Cu<sub>3</sub>Au- und Au<sub>3</sub>Cu-Legierungen. Bei den hochindizierten Oberflächen werden die Ursachen für das Entstehen der Struktur durch Berechnung der elastischen Energie nach dem Modell von Keating aufgezeigt. Die Strukturaufklärung wurde durch Rastertunnelmikroskopie und ergänzende Oberflächenröntgenbeugungsmessungen durchgeführt.

Die Ge(001)-Fläche kann durch In-Adsorption vollständig in {103}-Flächen facetten. Es wurde beobachtet, daß die reine Ge(103)-Oberfläche eine ebene (4×1)-Rekonstruktion ausbildet; die reine Si(103)-Fläche hingegen ist nicht stabil. Beim Bedampfen einer nominalen Si(103)-Fläche mit Elementen der III. und V. wurde festgestellt, daß In, Al, Ga und Bi die Si(103)-Fläche stabilisieren. Es entsteht jeweils eine ähnliche (1×1)-Struktur, wie sie bereits bei Ge(103)(1×1)-In beobachtet und bestimmt wurde. Durch Berechnung der elastischen Energie der einzelnen Systeme nach dem Modell von Keating konnten die Ursachen für das Entstehen der Rekonstruktion - die Reduktion der Anzahl der freien Bindungen bei gleichzeitiger Minimierung der Verspannungen in der Oberfläche - bestimmt werden.

Keating-Rechnungen deuteten darauf hin, daß bei dem System Ga auf Si(001) energetisch ähnliche Verhältnisse vorliegen, wie bei In auf Ge(001). Tatsächlich konnte hier die Entstehung von Facetten beobachtet werden, allerdings besitzen diese eine {115}-Orientierung. Es konnte ein Strukturmodell für die komplexe Si(001)(n×8)-Ga-Rekonstruktion aufgestellt werden, welches auch die Entstehung der {115}-Facetten erklärt. Die reine Si(115)-Fläche weist eine  $\begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$ -Rekonstruktion auf. Dank der aus den Keating-Rechnungen an den (103)-Flächen gewonnenen Erkenntnisse konnte ein Strukturmodell aufgestellt und durch Oberflächenröntgenbeugungsmessungen bestätigt werden. Bei Adsorption von Ga entsteht dieselbe "(4×1)"-Rekonstruktion, die bereits auf den Facettenflächen der Ga-bedampften Si(001)-Probe beobachtet wurde.

Die Struktur von niedrigindizierten Cu<sub>3</sub>Au- und Au<sub>3</sub>Cu-Proben wurde untersucht. Es zeigte sich, daß bei den Cu<sub>3</sub>Au-Proben das Volumen in L1<sub>2</sub>-Struktur vorlag, während es bei den Au<sub>3</sub>Cu-Proben ungeordnet war. Die (001)- und (111)-Proben wiesen jeweils eine (1×1)-Struktur auf, während Cu<sub>3</sub>Au(110) eine (1×2)- und Au<sub>3</sub>Cu(110) eine (1×4)-Rekonstruktion aufwiesen. Die chemische Zusammensetzung der obersten Lagen wurde bestimmt und es zeigte sich, daß bei Au<sub>3</sub>Cu eine starke Au-Anreicherung in der obersten Lage vorliegt.

# STM studies for structure determination of clean and adsorbate-covered high-index semiconductor and low-index CuAu alloy surfaces

## Summary

In modern solid-state physics questions frequently arise that cannot be solved without a detailed knowledge of the atomic structure of surfaces and a fundamental understanding of these structures. This thesis provides details of the atomic structure of clean and adsorbate-covered Ge(103)-, Si(103)- and Si(115)-surfaces and the low-index surfaces of the binary  $\text{Cu}_3\text{Au}$  and  $\text{Au}_3\text{Cu}$  alloys. Calculations of the elastic energy using a Keating model provide further insight about the high index surfaces. Structure determination was done by scanning tunneling microscopy and supplementary surface x-ray diffraction measurements.

Adsorption of In on the Ge(001) surface induce the formation of  $\{103\}$ -facets over the entire surface of the sample. The clean Ge(103)-surface exhibits a  $(4\times 1)$  reconstruction but the Si(103) surface is unstable. Deposition of group III and V elements on a nominally Si(103) surface revealed that this surface can be stabilized by In, Al, Ga and Bi. A similar  $(1\times 1)$  structure to that of Ge(103) $(1\times 1)$ -In was found. Keating calculations of the elastic energy revealed that the structures arise from the concomitant reduction of the number of dangling bonds and minimization of surface stress.

The Keating calculations indicated that the system Ga on Si(001) is energetically quite similar to In on Ge(001). Experimentally Ga-induced faceting of the Si(001) surface was observed but the facet orientation was  $\{115\}$ . A structural model for the complex Si(001) $(n\times 8)$ -Ga reconstruction was derived which also explains the  $\{115\}$  facets. The clean Si(115) surface was found to exhibit a  $\begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$  reconstruction. A structural model was derived from STM data by applying the knowledge acquired from the Keating calculations on (103) surfaces and the model was confirmed by surface x-ray diffraction measurements. Deposition of Ga produced the same " $(4\times 1)$ " reconstruction as observed on the facets of the Ga-covered Si(001) surface.

The structures of a series of low-index  $\text{Cu}_3\text{Au}$  and  $\text{Au}_3\text{Cu}$  samples were measured experimentally. It was found that the  $\text{Cu}_3\text{Au}$  samples had  $L1_2$  bulk structure while the  $\text{Au}_3\text{Cu}$  samples were disordered. The (001)- and (111)-samples were unreconstructed whereas  $\text{Cu}_3\text{Au}(110)$  exhibits a  $(1\times 2)$  reconstruction and  $\text{Au}_3\text{Cu}(110)$  a  $(1\times 4)$  reconstruction. The chemical composition of the upper layers was investigated and it was found that  $\text{Au}_3\text{Cu}$  shows a strong Au-enrichment in the topmost layer.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Verwendete Meßverfahren</b>	<b>5</b>
2.1	Niederenergetische Elektronenbeugung (LEED)	5
2.2	Hochenergetische Elektronenbeugung (RHEED)	9
2.3	Oberflächenröntgenbeugung (SXRD)	10
2.4	Rastertunnelmikroskopie (STM)	10
2.4.1	Prinzipielle Funktionsweise	11
2.4.2	Theoretische Beschreibung	12
<b>3</b>	<b>Experimentelle Grundlagen</b>	<b>17</b>
3.1	Das UHV-System	17
3.2	Transfer der Proben	20
<b>4</b>	<b>Facettierung und hochindizierte Flächen</b>	<b>23</b>
4.1	Einleitung	23
4.2	Facettierung: In/Ge(001)	26
4.2.1	Präparation	27
4.2.2	Strukturmodell der In-induzierten {103}-Facetten auf Ge(001)	28
4.3	Hochindizierte Flächen: Ge(103)	32
4.3.1	Präparation	32
4.3.2	Strukturmodell Ge(103)(4×1)	33
4.4	Adsorbate auf Ge(103)	36
4.4.1	In/Ge(103)	37
4.4.2	Strukturmodell Ge(103)(1×1)-In	40
4.5	Hochindizierte Flächen: Si(103)	42
4.5.1	Präparation	42
4.5.2	STM-Untersuchungen der Si(103)-Fläche	42
4.6	Adsorbate auf Si(103)	44
4.6.1	In/Si(103)	44
4.6.2	Al/Si(103)	47
4.6.3	Ga/Si(103)	48
4.6.4	Bi/Si(103)	50

4.7	Diskussion: III/V auf Ge/Si(103)	54
4.8	Facettierung: Ga/Si(001)	59
4.8.1	Präparation von Ga auf Si(001)	61
4.8.2	STM-Untersuchungen an der Si(001)(n×8)-Ga Rekonstruktion	64
4.8.3	Strukturmodell der Si(001)(n×8)-Ga Rekonstruktion	76
4.9	Hochindizierte Flächen: Si(115)	79
4.9.1	Präparation	80
4.9.2	STM-Untersuchungen der Si(115)-Fläche	81
4.9.3	Strukturmodell der Si(115)(3 0 -1 1)-Rekonstruktion	88
4.10	Ga auf Si(115)	92
4.10.1	Präparation	92
4.10.2	STM-Untersuchungen der Si(115)-"4×1"-Ga-Rekonstruktion	93
4.10.3	Strukturmodell der Si(115)-"4×1"-Ga-Rekonstruktion	97
4.11	Abschlußbetrachtung	98
<b>5</b>	<b>Binäre Legierungen</b>	<b>101</b>
5.1	Einleitung	101
5.2	Cu-Au-Legierungen	102
5.3	Cu <sub>3</sub> Au	103
5.3.1	Die Cu <sub>3</sub> Au(001)-Oberfläche	103
5.3.2	Die Cu <sub>3</sub> Au(110)-Oberfläche	106
5.3.3	Die Cu <sub>3</sub> Au(111)-Oberfläche	110
5.4	Au <sub>3</sub> Cu	113
5.4.1	Die Au <sub>3</sub> Cu(001)-Oberfläche	114
5.4.2	Die Au <sub>3</sub> Cu(110)-Oberfläche	121
5.4.3	Die Au <sub>3</sub> Cu(111)-Oberfläche	127
5.5	Vergleich Cu <sub>3</sub> Au - Au <sub>3</sub> Cu	130
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>131</b>
<b>A</b>	<b>Verwendete Begriffe und Abkürzungen</b>	<b>135</b>
<b>B</b>	<b>Reziproker Raum</b>	<b>138</b>
<b>C</b>	<b>Hochindizierte Flächen</b>	<b>141</b>
C.1	Darstellung hochindizierter Richtungen	141
C.2	Aufbau idealer hochindizierter Oberflächen	144
C.2.1	Die ideale {103}-Fläche	147
C.2.2	Die ideale {115}-Fläche	149
<b>D</b>	<b>Keating-Analyse</b>	<b>153</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>155</b>

# Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematische Darstellung: LEED	6
2.2	Schematische Darstellung: Facettenreflexe bei LEED	7
2.3	Schematische Darstellung: RHEED	8
2.4	Schematische Darstellung: Oberflächenstrukturen im RHEED	10
2.5	Schematische Darstellung: STM	11
2.6	Schematische Darstellung: Tunnelprozeß bei Halbleitern	14
3.1	Photo: UHV-Experiment	18
3.2	Schematische Darstellung: UHV-Experiment	18
3.3	3D-Darstellung: Probenplättchen	21
3.4	3D-Darstellung: Probenhalter	22
4.1	Stereographisches Dreieck: Untersuchte Si-Flächen	25
4.2	Stereographisches Dreieck: Untersuchte Ge-Flächen	25
4.3	Präparationsdiagramm: In/Ge(001)	27
4.4	STM-Bild: Facettenwachstum bei In/Ge(001)	28
4.5	3D-Darstellung: Wachstumskeim der {103}-Facetten	29
4.6	STM-Bild: {103}-Facetten auf Ge(001)	30
4.7	Strukturmodell: {103}-Facetten bei In/Ge(001)	31
4.8	Übersichts-STM-Bild: Ge(103)(4×1)	33
4.9	STM-Bild: Ge(103)(4×1)	34
4.10	Strukturmodell: Ge(103)(4×1)	35
4.11	LEED-Bilder: Ge(103)(1×1)-In	37
4.12	Übersichts-STM-Bild: Ge(103)(1×1)-In	38
4.13	STM-Bild: Ge(103)(1×1)-In	39
4.14	Strukturmodell: III/V auf Ge/Si(103)(1×1)	40
4.15	STM-Bild: Si(103)	43
4.16	Übersichts-STM-Bild: Si(103)(1×1)-In	45
4.17	STM-Bilder: Si(103)(1×1)-In	46
4.18	Übersichts-STM-Bild: Si(103)(1×1)-Al	47
4.19	STM-Bild: Si(103)(1×1)-Al	48
4.20	Übersichts-STM-Bild: Si(103)(1×1)-Ga	49
4.21	STM-Bild: Si(103)(1×1)-Ga	50
4.22	Übersichts-STM-Bild: Si(103)(1×1)-Bi	51
4.23	STM-Bild: Si(103)(1×1)-Bi	52
4.24	STM-Bild: Si(103)(1×1)-Bi	53
4.25	Schematische Darstellung: Adsorptionsplatz auf (103)-Flächen	56
4.26	3D-Darstellung: Position der III/V-Adsorbatatome auf (103)	59

4.27	Präparationsdiagramm: Ga/Si(001)	60
4.28	LEED-Bilder: verschiedene Ga/Si(001)-Rekonstruktionen	62
4.29	Übersichts-STM-Bild: Si(001)(n×8)-Ga	65
4.30	STM-Bild: besetzte Zustände von Si(001)(n×8)-Ga	66
4.31	3D-Darstellung: Si(001)(n×8)-Ga	68
4.32	STM-Bild: unbesetzte Zustände von Si(001)(n×8)-Ga	69
4.33	STM-Bilder: besetzte und unbesetzte Zustände von Si(001)(n×8)-Ga	71
4.34	STM-Bild: besetzte Zustände der {115}-Facetten	72
4.35	3D-Darstellung: {115}-Facetten	73
4.36	STM-Bild: unbesetzte Zustände der {115}-Facetten	74
4.37	Abbildung der {115}-Facettenflächen	75
4.38	Strukturmodell: Si(001)(n×8)-Ga	76
4.39	Strukturmodell: Si(001)(n×8)-Ga nach Nakada	78
4.40	LEED-Bilder: Si(115)(3 0 -1 1)	81
4.41	Übersichts-STM-Bild: Si(115)(3 0 -1 1)	82
4.42	STM-Bild: Si(115) und Si(114)	83
4.43	STM-Bilder: Si(114)(2×1)	84
4.44	STM-Bild: besetzte Zustände von Si(115)(3 0 -1 1)	86
4.45	Fourier-Transformierte: Si(115)(3 0 -1 1)	86
4.46	STM-Bild: unbesetzte Zustände Si(115)(3 0 -1 1)	87
4.47	Strukturmodell: Si(115)(3 0 -1 1)	89
4.48	STM-Bilder: unterschiedliche Abbildungen der Si(115)(3 0 -1 1)	91
4.49	LEED-Bilder: Si(115) <sup>n</sup> (4×1) <sup>n</sup> -Ga	92
4.50	Übersichts-STM-Bild: Si(115) <sup>n</sup> (4×1) <sup>n</sup> -Ga	93
4.51	STM-Bild: Si(115) <sup>n</sup> (4×1) <sup>n</sup> -Ga	94
4.52	STM-Bild: Defekte bei Si(115) <sup>n</sup> (4×1) <sup>n</sup> -Ga	95
4.53	Übersichts-STM-Bild: Si(115) <sup>n</sup> (4×1) <sup>n</sup> -Ga	96
4.54	Strukturmodell: Si(115) <sup>n</sup> (4×1) <sup>n</sup> -Ga	98
5.1	Übersicht: Cu-Au-Legierungen	103
5.2	LEED-Bilder: Cu <sub>3</sub> Au(001)	104
5.3	Übersichts-STM-Bild: Cu <sub>3</sub> Au(001)	104
5.4	STM-Bild: Cu <sub>3</sub> Au(001)(1×1)	105
5.5	Strukturmodell: Cu <sub>3</sub> Au(001)(1×1)	106
5.6	LEED-Bilder: Cu <sub>3</sub> Au(110)	107
5.7	Übersichts-STM-Bild: Cu <sub>3</sub> Au(110)	108
5.8	STM-Bild: Cu <sub>3</sub> Au(110)(1×2)	109
5.9	Strukturmodell: Cu <sub>3</sub> Au(110)(1×2)	110
5.10	LEED-Bilder: Cu <sub>3</sub> Au(111)	111
5.11	Übersichts-STM-Bild: Cu <sub>3</sub> Au(111)	111
5.12	STM-Bild: Cu <sub>3</sub> Au(111)(1×1)	112
5.13	Strukturmodell: Cu <sub>3</sub> Au(111)(1×1)	113
5.14	LEED-Bilder: Au <sub>3</sub> Cu(001)	114
5.15	Übersichts-STM-Bild: Au <sub>3</sub> Cu(001)	115
5.16	STM-Bild: Au <sub>3</sub> Cu(001)(1×1)	116
5.17	STM-Bild: Au <sub>3</sub> Cu(001)(1×1)	117
5.18	Strukturmodell: Au <sub>3</sub> Cu(001)(1×1)	120
5.19	Strukturmodell (Seitenansicht): Au <sub>3</sub> Cu(001)(1×1)	120



5.20	LEED-Bilder: $\text{Au}_3\text{Cu}(110)$	121
5.21	Übersichts-STM-Bild: $\text{Au}_3\text{Cu}(110)$	122
5.22	STM-Bild: $\text{Au}_3\text{Cu}(110)(1 \times 4)$	123
5.23	Strukturmodell: $\text{Au}_3\text{Cu}(110)(1 \times 4)$	126
5.24	Strukturmodell(Seitenansicht): $\text{Au}_3\text{Cu}(110)(1 \times 4)$	126
5.25	LEED-Bilder: $\text{Au}_3\text{Cu}(111)$	127
5.26	Übersichts-STM-Bild: $\text{Au}_3\text{Cu}(111)$ -Film	128
5.27	STM-Bilder: $\text{Au}_3\text{Cu}(111)$ -Film	128
5.28	Strukturmodell: $\text{Au}_3\text{Cu}(111)(1 \times 1)$	129
B.1	Darstellung der Stäbe einer Kristalloberfläche im reziproken Raum	139
C.1	Darstellung der inäquivalenten Richtungen im Einheitswürfel	142
C.2	Schematische Darstellung der stereographischen Projektion	142
C.3	Darstellung der stereographischen Projektion einer Halbkugel	143
C.4	Darstellung des stereographischen Dreiecks	144
C.5	Bestimmung hochindizierter Flächen zwischen $(001)$ und $(101)$	146
C.6	Bestimmung hochindizierter Flächen zwischen $(001)$ und $(111)$	146
C.7	Seitenansicht der idealen $(103)$ -Fläche	147
C.8	Aufsicht auf die ideale $(103)$ -Fläche	148
C.9	Seitenansicht der idealen $(115)$ -Fläche	150
C.10	Aufsicht auf die ideale $(115)$ -Fläche	151

# Tabellenverzeichnis

4.1	Keating-Energie von III/V auf Si/Ge(103) . . . . .	57
4.2	Hochindizierte Flächen um (115) . . . . .	85
5.1	Zusammensetzung der obersten Lagen bei Au <sub>3</sub> Cu(001) . . . . .	119
5.2	Statistische Auswertung der Abstände bei Au <sub>3</sub> Cu(110) . . . . .	124
5.3	Zusammensetzung der obersten Lagen bei Au <sub>3</sub> Cu(110) . . . . .	125
C.1	Winkel hochindizierter Oberflächen zwischen (001) und (101) . . . . .	145
C.2	Winkel hochindizierter Oberflächen zwischen (001) und (111) . . . . .	145

# Kapitel 1

## Einleitung

Forschung dient der Gewinnung neuer Erkenntnisse. Im Bereich der Experimentalphysik werden hierzu systematisch Experimente durchgeführt, durch die entweder bislang unbekannte Phänomene entdeckt oder die Ursachen für bereits entdeckte Phänomene gefunden werden sollen. In der angewandten Forschung wird versucht, bereits gefundene Phänomene in praktische Anwendungen, die auch außerhalb der Laborumgebung genutzt werden können, umzusetzen. Hierzu muß ein grundsätzliche Verständnis dieser Phänomene vorhanden sein. Dieses Verständnis zu gewinnen, ist Ziel der Grundlagenforschung.

Festkörperphysik und -chemie sind grundlegend für die Entwicklung neuer moderner Technologien und Bauteile. Die Herstellung von Mikrochips oder Festkörperlasern, wie sie heute industriell gefertigt werden, wäre ohne die Ergebnisse der Grundlagenforschung im Bereich der Festkörperphysik nicht denkbar. Durch ein Verständnis der Festkörper ist es teilweise möglich, physikalische und chemische Eigenschaften der Festkörper gezielt zu beeinflussen. Dieses *material engineering* findet viele Anwendungen. Neben dem - heutzutage trivial anmutenden - Beispiel der Dotierung von Halbleitern existieren diverse moderne Anwendungsbeispiele z.B. auf den Gebieten von Hochtemperatursupraleitern oder Festkörperlasern.

Einen wichtigen Aspekt der Festkörper stellen ihre Oberflächen, bzw. allgemeiner formuliert Grenzflächen zu einem anderen Material, dar. Bekannte Beispiele hierfür sind die heterogene Katalyse und das Auftreten der sogenannten Schottky-Barriere an Metall-Halbleitergrenzflächen. Bei beiden Beispielen spielt die Struktur der Grenzfläche eine entscheidende Rolle. Aber auch in anderen Gebieten werden die Eigenschaften des Festkörpers durch die Struktur seiner Grenzflächen bestimmt. Im Zuge der Miniaturisierung von elektronischen Komponenten und der Entwicklung von Quantencomputern, bei denen Informationen im theoretischen Idealfall von nur einem Elektron getragen werden sollen, sind die konventionellen Methoden der Erzeugung der nötigen kleinen Strukturen an ihre Grenzen gestoßen. Mit konventioneller Lithographie können die - für Quanteneffekte nötigen - Dimensionen von wenigen Nanometern nicht erreicht werden. An diesem Punkt müssen neue Methoden zur Herstellung von Nanostrukturen gefunden werden. Neben den Methoden direkter Manipulation der Oberfläche durch Rastersondenmikroskope oder durch neue Verfahren der Röntgenlithographie werden auch Methoden untersucht, die auf Selbstorganisation beruhen. Ein bekannt-

tes Beispiel für diese Selbstorganisation sind Monolagen von organischen Molekülen - z.B. Alkanthiole - die auf Goldoberflächen wohlgeordnete periodische Strukturen ausbilden. Weitere Beispiele finden sich in der Halbleiterphysik bei der Erzeugung von *quantum dots* oder *quantum wells* durch Wachstum von InAs/GaAs-Schichten oder beim Wachstum von Germanium auf Si(001). Bei jedem dieser Beispiele ist eine detaillierte Kenntnis der atomaren Struktur der Oberfläche und insbesondere der hinter der Selbstorganisation stehenden Kräfte, unabdingbar.

Aufgrund neuer und verbesserter Meßmethoden - wie z.B. Rastertunnelmikroskopie und Oberflächenröntgenbeugung - ist es heutzutage möglich, detaillierte Informationen über die Struktur von Festkörperoberflächen auf atomarer Ebene zu erhalten. Durch die in unserer Arbeitsgruppe vorhandene Möglichkeit, an einer Probe sowohl Rastertunnelmikroskopie- als auch Oberflächenröntgenbeugungsmessungen durchzuführen, sind wir in der Lage, ein Strukturmodell für Oberflächenrekonstruktionen auf atomarer Ebene zu erhalten. Durch die Rastertunnelmikroskopie wird die lokale elektronische Zustandsdichte an der Oberfläche abgebildet. Hieraus lassen sich auch Informationen über die geometrische Struktur gewinnen. Durch die direkte Abbildung auf atomarer Skala können mit Rastertunnelmikroskopie auch lokale Defekte sowie nicht oder nur teilweise periodische Strukturen untersucht werden. Durch eine Analyse der Oberflächenröntgenbeugungsdaten läßt sich, im Falle einer periodisch strukturierten Oberfläche, die über alle Einheitszellen gemittelte atomare Struktur ermitteln.

Diese Arbeit befaßt sich mit der Strukturaufklärung bislang unbekannter Oberflächen. Der Schwerpunkt der Arbeit liegt in der Untersuchung von facettierten und hochindizierten Germanium- und Siliziumoberflächen. Hierbei wurden die Untersuchungen an den (103)-Flächen von Silizium und Germanium und der Adsorption von Adsorbaten der III. und V. Hauptgruppe auf diesen Flächen, die von Gerald Falkenberg im Rahmen seiner Doktorarbeit begonnen wurden, systematisch fortgesetzt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden mit Berechnungen der elastischen Energie von Oberflächen nach dem Modell von Keating verglichen. Es wurde ein weiteres System - Ga/Si(001)- untersucht, welches Parallelen zu dem System In/Ge(001) aufweist. Durch die Ergebnisse dieser Untersuchungen motiviert, wurden die Si(115)- und die Ga-bedeckte Si(115)-Oberfläche untersucht.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit den Strukturen der niedrigindizierten Oberflächen der binären Legierungen  $\text{Cu}_3\text{Au}$  und  $\text{Au}_3\text{Cu}$ . Eine detaillierte Kenntnis dieser Strukturen ist für weiterführende Experimente im Bereich der Nanostrukturierung mittels elektrochemischer Rastertunnelmikroskopie und der Untersuchung selektiver Korrosion unabdingbar.

Diese Arbeit ist in 6 Kapitel gegliedert. Zusätzlich existiert ein Anhang, in dem die in dieser Arbeit verwendeten Abkürzungen und einige allgemeingültige Grundlagen erläutert werden, die für einzelne Bereiche der vorgestellten Ergebnisse von Bedeutung sind. Die weiteren Kapitel beinhalten folgendes:

- Kapitel 2, Verwendete Meßverfahren: kurze theoretische Beschreibung der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Meßverfahren LEED, RHEED, STM und SXRD.

- Kapitel 3, Experimentelle Grundlagen: Beschreibung des Aufbaus der verwendeten UHV-Apparatur und des Probentransportes.
- Kapitel 4 Facettierung und hochindizierte Flächen: Darstellung der Experimente und Ergebnisse der Untersuchungen an In/Ge(001), Ge(103), In/Ge(103), Si(103), In/Si(103), Al/Si(103), Ga/Si(103), Bi/Si(103), Ga/Si(001), Si(115) und Ga/Si(115).
- Kapitel 5, Binäre Legierungen: Darstellung der Experimente und Ergebnisse der Untersuchungen an  $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ ,  $\text{Cu}_3\text{Au}(110)$ ,  $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ ,  $\text{Au}_3\text{Cu}(001)$ ,  $\text{Au}_3\text{Cu}(110)$ ,  $\text{Au}_3\text{Cu}(111)$  und  $\text{Au}_3\text{Cu}$ -Filmen auf Glassubstraten.
- Kapitel 6, Zusammenfassung und Ausblick: Zusammenfassung der Ergebnisse und Ausblick auf weiterführende Experimente.



# Kapitel 2

## Verwendete Meßverfahren

In diesem Kapitel werden die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Meßverfahren LEED, RHEED, SXRD und STM kurz erläutert, so daß ein Verständnis der gezeigten Meßdaten ermöglicht wird. Die Erläuterungen stellen nur eine Grundlage für das Verständnis dieser Meßmethoden dar, weitergehende Informationen lassen sich jedoch vielen Lehrbüchern entnehmen. Eine ausführliche Erklärung von Oberflächenröntgenbeugung und viele Hinweise auf Literatur zu diesem Thema befinden sich in der Doktorarbeit von Oliver Bunk [1]. Ausführliche Erläuterungen zur Rastertunnelmikroskopie und Hinweise auf Literatur hierzu lassen sich den Büchern von R. Wiesendanger [2] und S. N. Magonov [3] entnehmen. Eine kurze Einführung des reziproken Raumes, der für das Verständnis der beugenden Meßverfahren LEED, RHEED und SXRD unabdingbar ist, findet sich im Anhang B.

### 2.1 Niederenergetische Elektronenbeugung (LEED)

Bei der niederenergetischen Elektronenbeugung wird ein monochromatischer Elektronenstrahl mit niedrigen Energien (10-500 eV) senkrecht zur Probenoberfläche eingestrahlt. Die niedrigen Energien führen zu einer geringen Eindringtiefe der Elektronen im Bereich weniger Ångström, so daß die Meßmethode sehr oberflächensensitiv ist. Die an der Probe elastisch gestreuten Elektronen werden durch Nachbeschleunigen mittels einer 4-Gitter-LEED-Optik auf einem Leuchtschirm sichtbar gemacht. Eine schematische Darstellung dieses Aufbaus ist in Abbildung 2.1 zu sehen.

Die qualitative Interpretation des LEED-Beugungsbildes ist einfach, das Beugungsbild stellt einen Schnitt entlang einer  $(00l)$ -Ebene des reziproken Gitters der untersuchten Probe dar. Dieses läßt sich aus der sogenannten Ewald-Konstruktion ableiten:

Das reziproke Gitter einer Kristalloberfläche besteht, wie im Anhang B beschrieben, aus Stäben. Die Menge der reziproken Gittervektoren gibt die möglichen Positionen der Beugungsreflexe wieder. Wird nun noch berücksichtigt, daß bei elastischer Streuung der Betrag des Wellenvektors  $\vec{k}_i$  des einfallenden Elektronenstrahles gleich dem Betrag des Wellenvektors  $\vec{k}_f$  der gestreuten Welle ist, so können die Richtungen, in denen Intensität vorhanden ist, geometrisch ermittelt werden. Um das Streuzentrum,

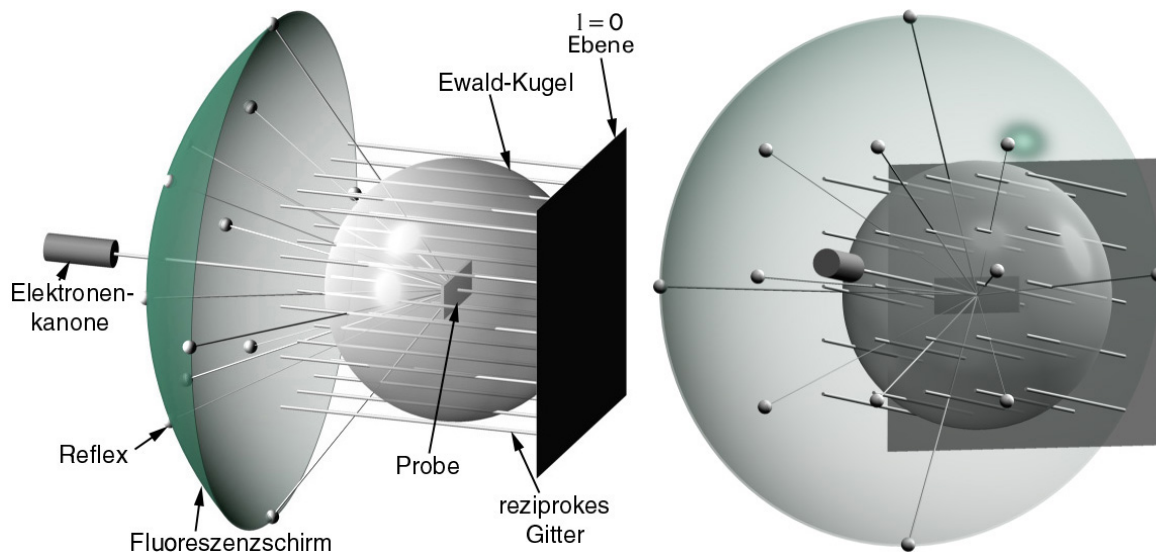


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung eines LEED-Experimentes. Das linke Bild zeigt eine Seitenansicht eines LEED-Aufbaus. Ganz links ist die Elektronenkanone dargestellt. Der Elektronenstrahl fällt senkrecht auf die Probe. Zwischen Elektronenkanone und Probe befindet sich der Fluoreszenzschirm, auf dem die gebeugten Elektronen sichtbar gemacht werden. Die Reflexpositionen auf dem Schirm können mit Hilfe der Ewald-Konstruktion bestimmt werden. Hierfür wird um die Probe im reziproken Raum eine Kugel mit Radius des Betrages des Wellenzahlvektors des einfallenden Elektronenstrahls gezogen. Der reziproke Raum der Probe mit den Stangen wird genau um den Wellenzahlvektor des Elektronenstrahles vom Streuzentrum verschoben dargestellt. Die Reflexpositionen auf dem LEED-Schirm ergeben sich, indem die Schnittpunkte der Stangen des reziproken Gitters der Probe mit der Ewald-Kugel vom Streuzentrum aus auf den Schirm projiziert werden. In der rechten Abbildung ist derselbe Aufbau aus einer anderen Blickrichtung dargestellt. Unter diesem Blickwinkel ist deutlich zu erkennen, wie die Krümmung des Fluoreszenz-Schirmes die Krümmung der Ewald-Kugel aufhebt, so daß eine verzerrungsfreie Abbildung eines Schnittes durch das reziproke Gitter der Probe erzeugt wird.

also den Punkt auf der Probe, auf den der einfallende Elektronenstrahl trifft, wird im reziproken Raum eine Kugel mit dem Radius gleich dem Betrag des Wellenvektors des einfallenden Elektronenstrahles gelegt. Da der Betrag des Wellenvektors der gestreuten Welle gleich ist, muß dieser Wellenvektor ebenfalls auf der Kugeloberfläche enden. Der Ursprung des reziproken Raumes ( $h=k=l=0$ ) wird um  $\vec{k}_i$  vom Streuzentrum verschoben. Die Stäbe des reziproken Gitters der Probe, die der Menge der reziproken Gittervektoren entsprechen, geben die möglichen Beugungsreflexe wieder. Somit ist überall dort Intensität zu finden, wo die Stäbe des reziproken Gitters die Ewald-Kugel durchstoßen. Die hier beschriebene Konstruktion ist in Abbildung 2.1 schematisch dargestellt.

Die Wölbung des Leuchtschirmes, auf dem die gebeugten Elektronen angezeigt werden, entspricht ungefähr der Wölbung der Ewald-Kugel, so daß ein nahezu verzerrungsfreier Schnitt durch die Stäbe des reziproken Gitters der Probe abgebildet wird. Durch Variation der Energie der einfallenden Elektronen wird der Radius der Ewaldkugel



variiert und somit festgelegt, welcher Bereich des reziproken Gitters abgebildet wird. Höhere Energien lassen höherindizierte Stäbe sichtbar werden, entsprechen zusätzlich noch höheren  $l$ -Werten.

Durch Aufnahme der Intensitätsverläufe an den einzelnen Reflexpositionen in Abhängigkeit der Energie können - ähnlich wie bei der Oberflächenröntgenbeugung - durch Rechnung Strukturmodelle der Oberfläche verfeinert werden. Hierbei wird in einem Optimierungsprozeß ein Ausgangsmodell iterativ solange variiert, bis sich die aus dem Modell ergebenden Intensitätsverläufe den experimentell ermittelten ähneln. Diese Rechnungen sind numerisch sehr aufwendig und wurden im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt.

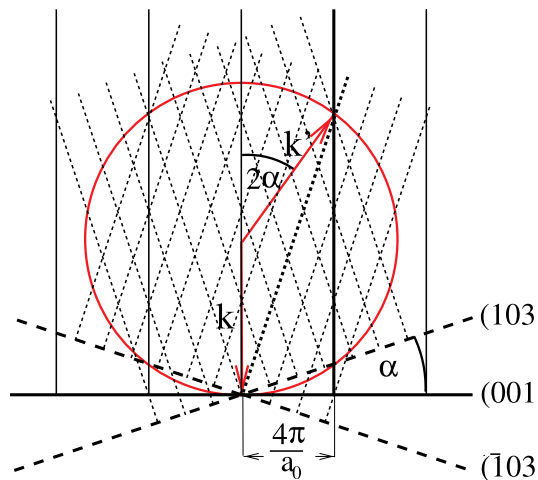


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Ewald-Konstruktion bei facettierten Oberflächen. Das reziproke Gitter eines Kristalles ist mit dem Kristallgitter verknüpft, so daß eine Verkippung der Oberfläche, wie sie bei Facettenflächen vorliegt, zu einer Verkippung des reziproken Gitters führt. Hier sind die Stangen des reziproken Gitters einer (001)-, einer (103)- und einer  $(\bar{1}03)$ -Fläche dargestellt. Die Abbildung verdeutlicht, daß bei Variation der Energie des Elektronenstrahles, also Vergrößerung des Radius der Ewald-Kugel, sich die Reflexe von der verkippeten Fläche (Durchstoßpunkte der Stangen durch die Ewald-Kugel) mit anderer Geschwindigkeit bewegen, als die der (001)-Fläche. Die Abbildung wurde der Doktorarbeit von Gerald Falkenberg [4] entnommen.

Die Periodizitäten der Oberfläche, sowie die Einheitszelle und die Gitterkonstante der Probe können anhand des LEED-Bildes bestimmt werden. Bei Erhöhung der Energie des einfallenden Elektronenstrahles werden immer mehr Reflexe mit höheren Indizes sichtbar und die Reflexe einer ebenen Oberfläche laufen alle auf den (0,0)-Reflex zu. Das reziproke Gitter einer Fläche mit einer anderen Orientierung im realen Raum besitzt auch im reziproken Raum eine andere Orientierung, da der Vektor in  $l$ -Richtung senkrecht auf den beiden in der Oberfläche liegenden primitiven Vektoren des realen Raumes steht. Dieses ist in Abbildung 2.2 dargestellt. Somit hat eine Facette, die einer verkippeten Fläche entspricht, ein verkippertes reziprokes Gitter. Bei Variation der Energie des einfallenden Elektronenstrahles laufen die von der Facette erzeugten Reflexe alle auf den (0,0)-Reflex der Facette zu, während die Reflexe der normalen

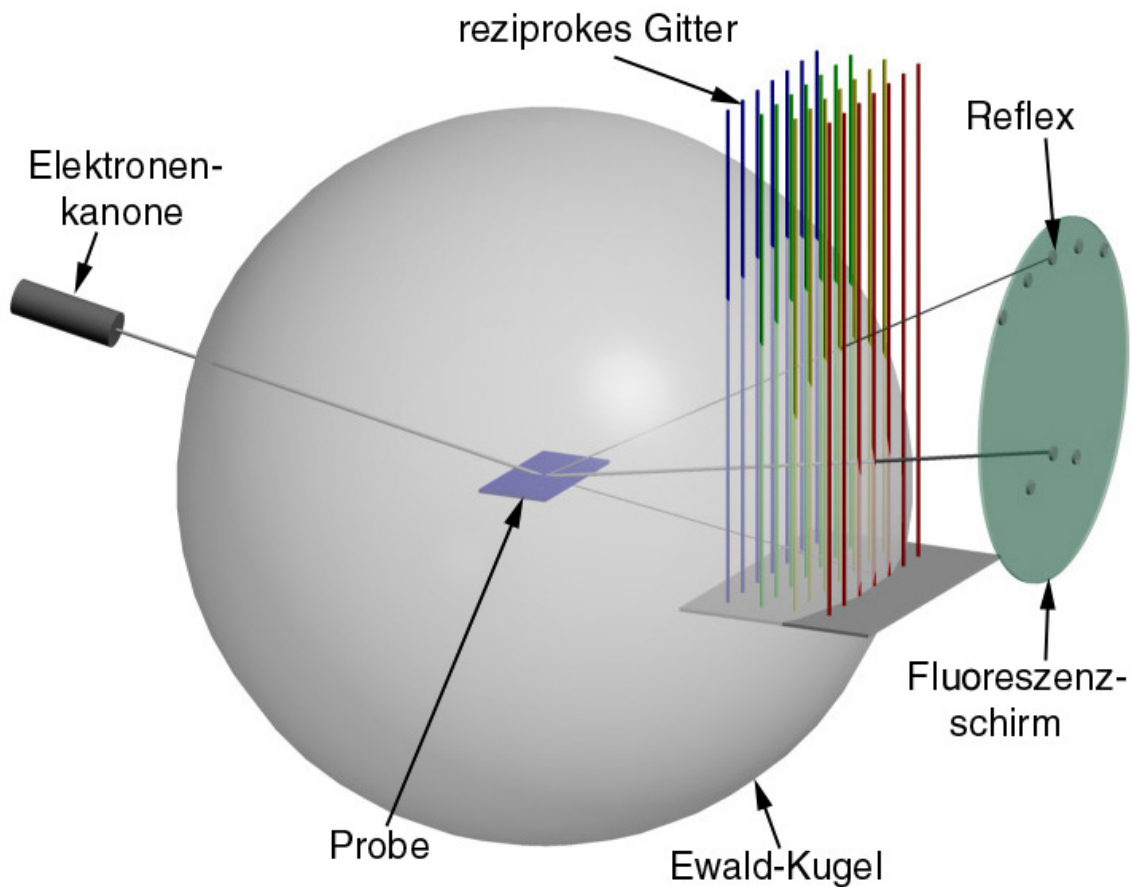


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung eines RHEED-Experimentes. Links ist die Elektronenkanone dargestellt, die einen Strahl hochenergetischer Elektronen auf die Probe, welche in der Mitte des Bildes dargestellt ist, schießt. Auf der rechten Seite der Abbildung ist der Fluoreszenzschirm gezeigt, auf dem die an der Probenoberfläche gebeugten Elektronen Reflexe erzeugen. Die Position der Reflexe wird durch die Ewald-Konstruktion ermittelt. Hierzu wird um das Streuzentrum im reziproken Raum eine Kugel mit Radius des Betrages des Wellenvektors des einfallenden Elektronenstrahls gezogen. Dieses ist durch die leicht transparente Kugel in der Abbildung dargestellt. Der Ursprung des reziproken Gitters der Probe wird an den Punkt gelegt, der im reziproken Raum um einen Wellenzahlvektor des einfallenden Elektronenstrahles von dem Streuzentrum verschoben ist. Die Reflexpositionen auf dem Schirm ergeben sich nun, indem die Durchstoßpunkte der Stangen des reziproken Gitters der Probe durch die Ewald-Kugel auf den Fluoreszenzschirm projiziert werden. Es ist deutlich zu erkennen, daß diese Durchstoßpunkte auf äquizentrischen Kreisbögen liegen. Bei einer azimuthalen Drehung der Probe dreht sich auch das reziproke Gitter der Probe. Die Durchstoßpunkte liegen dann nicht mehr auf Kreis- sondern auf Ellipsenbögen.

Oberfläche auf den (0,0)-Reflex dieser Oberfläche zulaufen. Je stärker die Facette gegenüber der Normalenrichtung der Oberfläche - die auch die Richtung des einfallenden Elektronenstrahles ist - verkippt ist, desto schneller bewegen sich die Reflexpositionen bei Änderung der Energie. Anhand der Geschwindigkeit und Richtung des Wanderns dieser Reflexe kann die Normalenrichtung der Facette bestimmt werden.

## 2.2 Hochenergetische Elektronenbeugung (RHEED)

Bei der hochenergetischen Elektronenbeugung wird ein Elektronenstrahl mit Energien zwischen 10 und 50 keV auf die Probe eingestrahlt. Nachbeschleunigen der gebeugten Elektronen ist daher, im Gegensatz zu LEED, nicht erforderlich. Um trotz der hohen Energien und dadurch bedingten Eindringtiefe von 100-1000 Ångström oberflächensensitiv zu bleiben, wird unter streifendem Einfall mit einem Winkel unter  $5^\circ$  gearbeitet.

In der schematischen Darstellung von RHEED in Abbildung 2.3 wird deutlich, daß Linien, die im reziproken Raum parallel sind, auf dem Leuchtschirm als äquidistante Kreisbögen abgebildet werden. Diese Kreisbögen werden als Laue-Kreise bezeichnet und der innerste Kreisring, auf dem die Reflexe des direkt reflektierten Strahles 0. Beugungsordnung zu sehen sind, als der 0. Laue-Kreis. Die Konstruktion der Reflex-Positionen erfolgt, ebenso wie bei LEED, mit Hilfe der Ewald-Kugel. Um das Streuzentrum wird im reziproken Raum die Ewald-Kugel mit Radius des Betrags vom Wellenzahlvektor des einfallenden Elektronenstrahls gelegt. Der Ursprung des reziproken Gitters der Probe wird auf den Durchstoßpunkt des direkten Strahls durch die Ewald-Kugel gelegt. Die Durchstoßpunkte der Stäbe des reziproken Gitters der Probe durch die Ewald-Kugel geben die Punkte, an denen Beugungsreflexe zu finden sind und lassen sich, aufgrund der festgelegten Orientierung des reziproken zum realen Raum, direkt auf den Leuchtschirm übertragen.

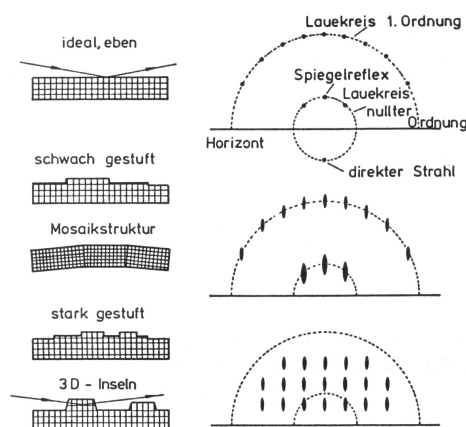


Abbildung 2.4: Darstellung des Einflusses der Oberflächenmorphologie auf das RHEED-Bild. Die Abbildung wurde dem Lehrbuch von Henzler und Göpel [5] entnommen.

RHEED bietet gegenüber LEED zwei Vorteile. Zum einen können, bedingt durch den streifenden Einfall und die hohe Strahlenergie, Informationen über die Morphologie der Oberfläche gewonnen werden, da der Strahl dreidimensionale Oberflächenstrukturen wie Inseln durchdringt und diese das Beugungsbild beeinflussen. Abbildung 2.4 zeigt, wie sich das RHEED-Beugungsbild in Abhängigkeit von der Oberflächenmorphologie verändert. Zum anderen läßt die Verwendung eines streifend einfallenden Elektronenstrahles nahezu den gesamten Halbraum über der Probenoberfläche frei, so daß parallel zum RHEED weitere Analyse- und Präparationstechniken angewendet werden können. Es ist zum Beispiel möglich, Öfen oberhalb der Probe anzubringen und die Veränderung des RHEED-Beugungsbildes während des Wachstums zu beobachten und somit gezielt bestimmte Rekonstruktionen auf der Probe zu erzeugen.

### 2.3 Oberflächenröntgenbeugung (SXR)

Röntgenbeugungsuntersuchungen sind aufgrund der nur geringen Wechselwirkung der Röntgenstrahlen mit der Probe und der damit verbundenen hohen Eindringtiefe und aufgrund der hohen Genauigkeit im Bereich von Bruchteilen von Ångström ideal zur Bestimmung von atomaren Strukturen geeignet. Aufgrund der geringen Wechselwirkung kann bei der theoretischen Beschreibung Mehrfachstreuung vernachlässigt werden, so daß die Berechnung von Beugungsbildern wesentlich einfacher mit einer kinematischen Näherung erfolgen kann. Röntgenbeugungsuntersuchungen an Kristallen zur Bestimmung der Volumenstruktur werden schon seit vielen Jahren durchgeführt. Erst die Entwicklung von Synchrotronstrahlungsquellen mit hoher Brillanz ermöglichte es jedoch, Strukturuntersuchungen mit Röntgenstrahlen an Oberflächen durchzuführen, da zuvor das geringe Signal von der im Vergleich zur Gesamtzahl der streuenden Atome geringen Anzahl streuender Oberflächenatome nicht auflösbar war. Für eine erhöhte Oberflächenempfindlichkeit wird bei der Oberflächenröntgenbeugung typischerweise ein streifender Einfall mit Winkeln unter  $0.5^\circ$  verwendet. Es wird ein größerer Bereich der Probenoberfläche von dem Synchrotronstrahl beleuchtet, so daß als Ergebnis eine Überlagerung der Beugung an allen beleuchteten Bereichen herauskommt. Somit kann aus der Datenanalyse nur die über alle Bereiche gemittelte atomare Struktur bestimmt werden.

Eine ausführliche Beschreibung dieser Meßmethode ist in der Doktorarbeit von Oliver Bunk [1] zu finden.

### 2.4 Rastertunnelmikroskopie (STM)

Die Rastertunnelmikroskopie ist ein Verfahren zur Abbildung von Metall- und Halbleiteroberflächen im realen Raum. Das Meßprinzip wurde erstmals 1982 von Binnig *et al.* [6] veröffentlicht. Es basiert auf dem quantenmechanischen Tunneleffekt und ermöglicht die Abbildung von (halb-)leitenden Probenoberflächen auf einer atomaren Längenskala. Zunächst soll hier die prinzipielle Funktionsweise der Rastertunnelmikroskopie, d.h. sowohl der experimentelle Aufbau als auch die grundlegenden Prinzipien die die Messungen erlauben, erläutert werden. Anschließend wird etwas näher auf die

theoretische Beschreibung des Tunnelvorganges eingegangen, da diese für die Interpretation der in dieser Arbeit gezeigten STM-Bilder von Bedeutung ist.

### 2.4.1 Prinzipielle Funktionsweise

Der prinzipielle Aufbau eines Rastertunnelmikroskopes ist in Abbildung 2.5 dargestellt.

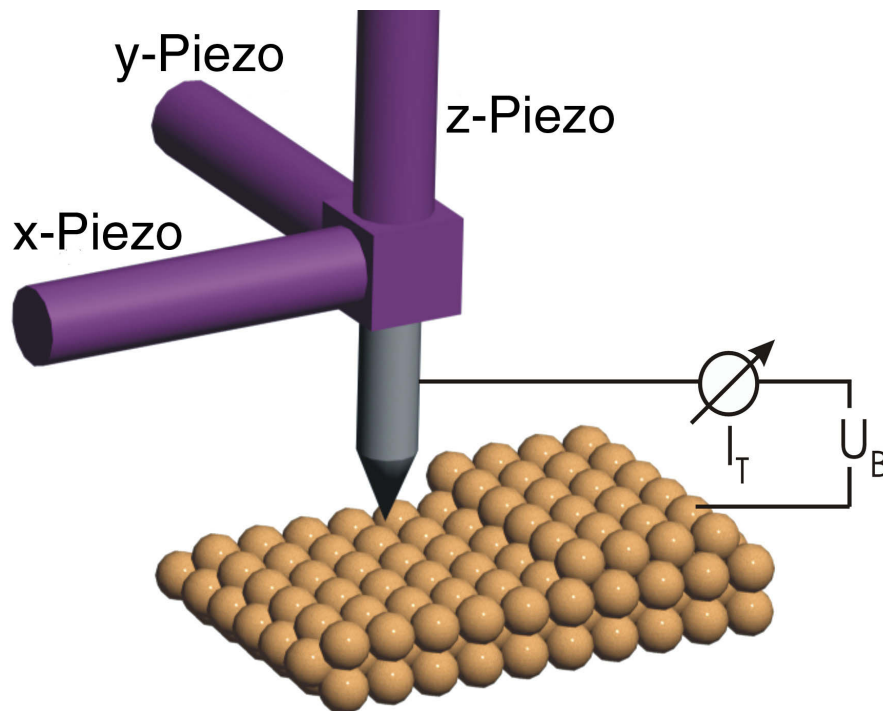


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung eines Rastertunnelmikroskopes. Eine dünne Metallspitze wird in die Nähe einer (halb-) leitenden Oberfläche gebracht. Zwischen Spitze und Probe wird eine Spannung ( $U_B$ ) angelegt. Der aufgrund des Tunneleffektes fließende Strom ( $I_T$ ) wird gemessen. Durch Variation der Spannungen an Piezokristallen ( $U_x, U_y$ ) läßt sich die Spitze über die Probenoberfläche bewegen. Der Abstand zwischen Spitze und Probe kann ebenfalls durch eine Piezokeramik ( $U_z$ ) variiert werden.

Die Tunnelspitze ist üblicherweise ein Metalldraht aus Wolfram oder einer Platin-Iridium-Legierung, dessen eines Ende durch elektrochemische Verfahren angespitzt wurde, so daß ein möglichst geringer Spitzenapex, mit im günstigsten Falle einem einzelnen Atom direkt an der Spitze, entsteht. Eine neue Untersuchung von Naitoh *et al.* [7], bei der während der Aufnahme von STM-Bildern von einer Si(111)-Oberfläche gleichzeitig die Tunnelspitze durch ein Rasterelektronenmikroskop abgebildet wurde, zeigt, daß - zumindestens in der Untersuchung von Naitoh - Auflösung atomarer Strukturen nur dann möglich ist, wenn die Tunnelspitze nur ein einzelnes Atom direkt an der Spitze hat. Die Spitze läßt sich über Piezokeramiken, entweder drei als Dreibein angeordnet oder eine "single-tube"-Keramik, sehr präzise in allen drei Raumrichtungen durch Anlegen von Spannungen an die Piezokeramiken bewegen. Die Probe wird der Spitze bis auf wenige Ångström angenähert. Zwischen Spitze und Probe wird eine Spannung im Bereich von wenigen mV für Metall-Proben und bis zu einigen Volt bei

Halbleiter-Proben angelegt. Durch den quantenmechanischen Tunneleffekt fließt ein Strom in der Größenordnung von nA zwischen Spitze und Probe. Dieser Tunnelstrom ist, wie weiter unten in der theoretischen Beschreibung gezeigt wird, exponentiell vom Abstand zwischen Probe und Spitze abhängig. Die Richtung des Stromes hängt von der Polarität der angelegten Spannung ab. Die Interpretation der Stromrichtung wird ebenfalls im Abschnitt 2.4.2 gegeben.

Zur mathematischen Beschreibung wird ein rechtwinkliges Koordinatensystem so gelegt, daß die x- und die y-Achse jeweils in der Probenebene liegen und die z-Achse senkrecht zur Probe ist. Die Spitze kann durch Variation der Spannungen  $U_x$  und  $U_y$  an den Piezokeramiken lateral in x- und y-Richtung über die Probe bewegt werden. Über Kalibrierungsmessungen können die Piezospansungen direkt in Längen umgerechnet werden. Der Abstand der Spitze von der Probe  $d$  kann durch Variation der Spannung  $U_z$  an der Piezokeramik verändert werden. Im *constant height*-Modus wird der Tunnelstrom  $I_T$  bei konstanter Piezospansung  $U_z$  als Meßgröße verwendet. Somit wird die Funktion  $I_T(x, y)$  bestimmt. Dieser Modus hat den Nachteil, daß er nur dann eingesetzt werden kann, wenn die Probenoberfläche über große Bereiche sehr eben und vollständig parallel zu der Ebene ist, die durch die x- und y-Bewegung der Piezokeramiken definiert wird. Diese Probleme treten in dem *constant current*-Modus nicht auf. Dieser Modus wird wesentlich häufiger - und in dieser Arbeit ausschließlich - verwendet. Hierbei wird über eine Regelelektronik der Tunnelstrom  $I_T$  konstant gehalten, indem der Abstand zwischen Probe und Spitze durch Änderung der Piezospansung  $U_z$  variiert wird. Hierdurch wird die Funktion  $U_z(x, y)$  bestimmt.

Werden bei der Betrachtung nur die geometrischen Effekte, die den Tunnelstrom beeinflussen, betrachtet und die elektronischen Effekte vernachlässigt, so entstehen in beiden Modi topographische Abbilder der Probenoberfläche, da beim *constant height*-Modus der Tunnelstrom, der direkt vom Abstand der Probe zur Spitze abhängt, und im *constant current*-Modus die z-Position der Spitze, die den Abstand zwischen Probe und Spitze direkt bestimmt, gemessen wird. Allerdings ist die Vernachlässigung der elektronischen Effekte keinesfalls zulässig und führt in vielen Fällen zu falschen Aussagen.

## 2.4.2 Theoretische Beschreibung

Eine exakte theoretische Beschreibung des Tunnelprozesses, die sämtliche bei der Rastertunnelmikroskopie auftretende Phänomene beschreiben kann, existiert nicht. Eine Theorie für die Rastertunnelmikroskopie sollte in der Lage sein, bei gegebener Probe und gegebener Konfiguration der Spitze den Tunnelstrom  $I_T(\vec{r}, U_B)$  in Abhängigkeit von dem Ort der Spitze  $\vec{r}$  und der angelegten Spannung zwischen Probe und Spitze  $U_B$ , zu bestimmen. Ein Problem, welches eine solche Beschreibung verhindert, ist die extrem komplizierte Wellenfunktion des Gesamtsystems, da diese von sehr vielen geometrischen und elektronischen Größen abhängt und durch Berücksichtigung der Spitze auch sämtliche Symmetrien des Systems verloren gehen. Eine vollständige Theorie muß die Spitze einbeziehen, da nachweislich Wechselwirkungen zwischen Spitze und Probe auftreten können. Allein die Modellierung einer Wellenfunktion für die Spitze ist nicht ohne Weiteres möglich, da die exakte atomare Anordnung der am Tunnelprozeß betei-

lichten Spitzenatome üblicherweise nicht bekannt ist, sich während einer Messung sogar ändern kann [7].

Um den Tunnelprozeß dennoch theoretisch erfassen zu können, müssen stark vereinfachende Annahmen gemacht werden. Eine Möglichkeit, den Tunnelprozeß zu beschreiben, ist die Verwendung eines Transfer-Hamiltonoperators, der den Übergang eines Elektrons zwischen den Wellenfunktionen der Spitze und der Probe beschreibt. Am einfachsten zu behandeln und wohl am häufigsten verwendet ist die Theorie, die Tersoff und Hamann 1985 veröffentlicht haben [8]. Hierbei greifen Tersoff und Hamann auf die Arbeit von Bardeen [9] zurück, der durch Störungsrechnung einen Ausdruck für den Tunnelstrom zwischen zwei Metallelektroden, die durch eine Barriere getrennt sind, erhielt. Der Tunnelstrom läßt sich in Abhängigkeit des Überlappes der ungestörten Wellenfunktionen der beiden Elektroden schreiben. Unter den vereinfachenden Annahmen, daß die Tunnelspitze nur aus einem Atom besteht und nur die s-Wellenfunktion dieses Atoms am Tunnelprozeß beteiligt ist, die Wechselwirkungen zwischen Probe und Spitze vernachlässigt werden können und die Spannung zwischen Probe und Spitze gering ist, gelangen Tersoff und Hamann zu dem Ausdruck

$$I_T \propto \sum_i \int d\vec{k} \left| \Psi_P^i(\vec{k}, \vec{r}_S) \right|^2 \delta(E_P^i(\vec{k}) - E_F)$$

für den Tunnelstrom. Hierbei ist  $\Psi_P^i(\vec{k}, \vec{r}_S)$  die Wellenfunktion des  $i$ -ten elektronischen Bandes der Probe in Abhängigkeit von der Position der Spitze  $\vec{r}_S$ ,  $E_P^i(\vec{k})$  die Energie des  $i$ -ten Bandes der Probe und  $E_F$  die Fermi-Energie. Summiert wird über sämtliche elektronischen Bänder  $i$ . Diese Summe wird auch als lokale elektronische Zustandsdichte (LDOS, *local density of states*)  $\rho(\vec{r}, E_F)$  bezeichnet. Der Tunnelstrom ist also, unter den angegebenen Vereinfachungen, direkt proportional zu der lokalen elektronischen Zustandsdichte am Ort der Spitze. Diese lokale Zustandsdichte läßt sich berechnen. Somit können mit Hilfe dieser Theorie STM-Bilder simuliert und anhand von gemessenen Bildern Rückschlüsse auf die Zustandsdichte der Probe gezogen werden.

Eine schematische Darstellung des Tunneleffekts bei Halbleiterproben ist in Abbildung 2.6 zu sehen. Die Einschränkungen, die von Tersoff und Hamann gemacht wurden, um ihren Ausdruck für den Tunnelstrom zu erhalten, sind bei Experimenten mit Halbleiterproben nicht gültig. Einerseits tragen sicherlich nicht nur die s-Wellenfunktionen des vordersten Spitzenatoms zum Tunnelprozeß bei, vielmehr ist es sogar wesentlich wahrscheinlicher, daß p- oder auch d- und f-Wellenfunktionen den Hauptbeitrag zum Tunnelprozeß liefern. Andererseits kann die Annahme kleiner Spannungen zwischen Probe und Spitze bei Halbleiterproben nicht gehalten werden, da das Fermi-Niveau für nicht oder gering dotierte Halbleiter in der Bandlücke liegt und somit weder besetzte noch unbesetzte Zustände am Fermi-Niveau für den Tunnelprozeß zur Verfügung stehen. Für Halbleiterproben werden Spannungen im Bereich von 0.5-3V verwendet. Somit sind nicht nur Zustände direkt am Fermi-Niveau, sondern alle Zustände im Bereich vom Fermi-Niveau bis zu dem Energieniveau, das durch  $E_F + eU_B$  gegeben ist, am Tunnelprozeß beteiligt. Bei positiver Probenspannung  $U_B$  sind das die unbesetzten Zustände der Probe im Bereich von  $E_F$  bis  $E_F + eU_B$  und bei negativer Probenspan-

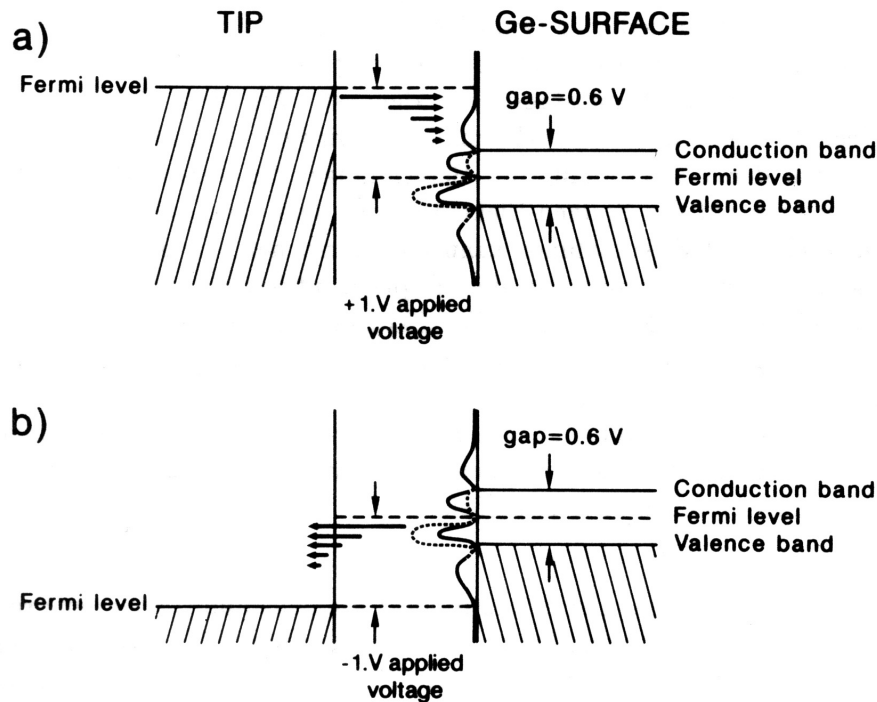


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Tunneleffektes zwischen einer metallischen Spitze (TIP) und einer Halbleiteroberfläche (Ge-SURFACE). In der Abbildung a) liegt eine positive Spannung  $U_B=1\text{V}$  an der Probe an, so daß das Fermi-Niveau der Probe gegenüber dem der geerdeten Spitze abgesenkt ist. Auf der Halbleiterseite ist die Zustandsdichte schematisch aufgetragen. Elektronen tunneln aus der Spitze in die unbesetzten Zustände der Probe (oberhalb des Gaps). Die Länge der Pfeile, die das Tunneln der Elektronen darstellen, ist proportional zur Tunnelwahrscheinlichkeit. In Abbildung b) liegt eine negative Spannung  $U_B$  an der Probe an, so daß ihr Fermi-Niveau gegenüber dem der Spitze angehoben ist. Elektronen tunneln nun aus den besetzten Zuständen der Probe (im Valenzband unterhalb des Gaps) in die Spitze. Die Abbildung ist der Veröffentlichung von P. Moulinas-Mata und J. Zegenhagen [10] entnommen.

nung die besetzten Zustände der Probe, wobei das Vorzeichen der Probenspannung zu berücksichtigen ist.

Selloni *et al.* [11] haben unter der Annahme, daß keine Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe besteht folgenden Ausdruck für den Tunnelstrom gefunden:

$$I_T(\vec{r}_S, U_B) \propto \int_{E_F}^{E_F+eU_B} dE \rho_S(E + eU_B) \rho_P(\vec{r}_S, E) T(\vec{r}_S, E, U_B).$$

Hierbei ist  $\rho_S(E+eU_B)$  die lokale Zustandsdichte der Spitze,  $\rho_P(\vec{r}_S, E)$  die lokale Zustandsdichte der Probe am Ort der Spitze und  $T(\vec{r}_S, E, U_B)$  die Übergangswahrscheinlichkeit der Elektronen zwischen Spitze und Probe. Diese ist deutlich energieabhängig und nimmt mit dem Abstand der Energie vom Fermi-Niveau deutlich ab.



Die bisher präsentierten Ergebnisse entstammen alle Störungsrechnungen. Es existieren auch andere Theorien, die nicht auf Störungsrechnungen basieren und Greens-Funktionen verwenden [12, 13, 14]. Diese Theorien sind aufgrund des Greens-Formalismus sehr komplex und in der Praxis nur schwer anzuwenden. Di Ventura und Pantelides [15] weisen auf den Bedarf leicht anzuwendender STM-Theorien ohne Störungsrechnung hin, da Störungsrechnungen in der Nähe des Kontakts zwischen Spitze und Probe nicht anwendbar sind. Gerade dieser Bereich wird aber durch Forschung im Bereich der Transportphänomene und der Herstellung von Nanodevices immer häufiger untersucht. In ihrer Veröffentlichung [15] stellen Di Ventura und Pantelides eine *ab initio* Theorie ohne Störungsrechnung oder Greens-Funktionen vor, durch die sie - bei kleinen Spannungen zwischen Spitze und Probe - STM-Bilder berechnen können.



# Kapitel 3

## Experimentelle Grundlagen

In diesem Kapitel werden die experimentellen Grundlagen beschrieben, mit denen die in dieser Arbeit aufgeführten Messungen durchgeführt wurden. Zunächst erfolgt eine kurze Beschreibung des UHV-Systems und anschließend eine Beschreibung der Montage verschiedener Probenarten.

### 3.1 Das UHV-System

Sämtliche in dieser Arbeit beschriebenen Experimente wurden in der komplexen UHV-Anlage durchgeführt, die in Abbildung 3.1 dargestellt ist.

Der schematische Aufbau der Anlage ist in Abbildung 3.2 zu sehen. Wie der Abbildung zu entnehmen ist, besteht die Kammer aus sieben voneinander durch Ventile abgetrennten Bereichen. Jeder dieser Bereiche hat ein eigenes Pumpensystem, so daß das Vakuum in jedem der Bereiche unabhängig von den anderen Bereichen aufrecht erhalten werden kann. Im folgenden werden die einzelnen Bereiche der Anlage, in der Schemazeichnung von rechts oben nach links unten fortlaufend, kurz erläutert:

In der Schleusenkammer befindet sich eine Transferstange, die die gleichzeitige Aufnahme von bis zu fünf Proben- oder Spitzenhaltern erlaubt. Einer der Plätze hat eine Stromzuleitung, so daß ein Heizen der Probe an diesem Platz möglich ist. Außerdem befindet sich ein Flansch mit Blick auf die Proben in der Schleuse, so daß der Einbau eines Ofens dort möglich ist. Zur Zeit befindet sich ein Sb-Ofen dort. Durch das kleine Volumen der Schleusenkammer (40cm langes 63er Rohr) ist es möglich, die Schleusen- kammer innerhalb von 8h mit Hilfe einer Turbomolekularpumpe (240 l/s) auf einen Druck von  $\leq 5 \times 10^{-8}$ mbar zu bringen. Durch Ausheizen und längeres Abpumpen wird ein Basisdruck von  $\leq 1 \times 10^{-10}$ mbar erreicht.

In der Sputterkammer befindet sich ein kleines Magazin zur Aufnahme von zwei Probenhaltern. Beide Plätze sind mit elektrischen Kontakten ausgestattet, so daß hier ein Heizen der Proben möglich ist. Es ist ein Dosierventil eingebaut, über welches Gas aus einer autark pumpbaren Gasleitung in die Kammer eingelassen werden kann. Zusätzlich befindet sich eine Ionenkanone in der Kammer. Durch Einlassen von Argon kann die Probenoberfläche durch Ionenbeschuß (*sputtern*) gereinigt werden. Es können auch andere Gase, wie zum Beispiel O<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub> zur Präparation von Proben eingelassen werden. In kurzem Abstand zu den Probenplätzen (etwa 5cm) befindet sich ein

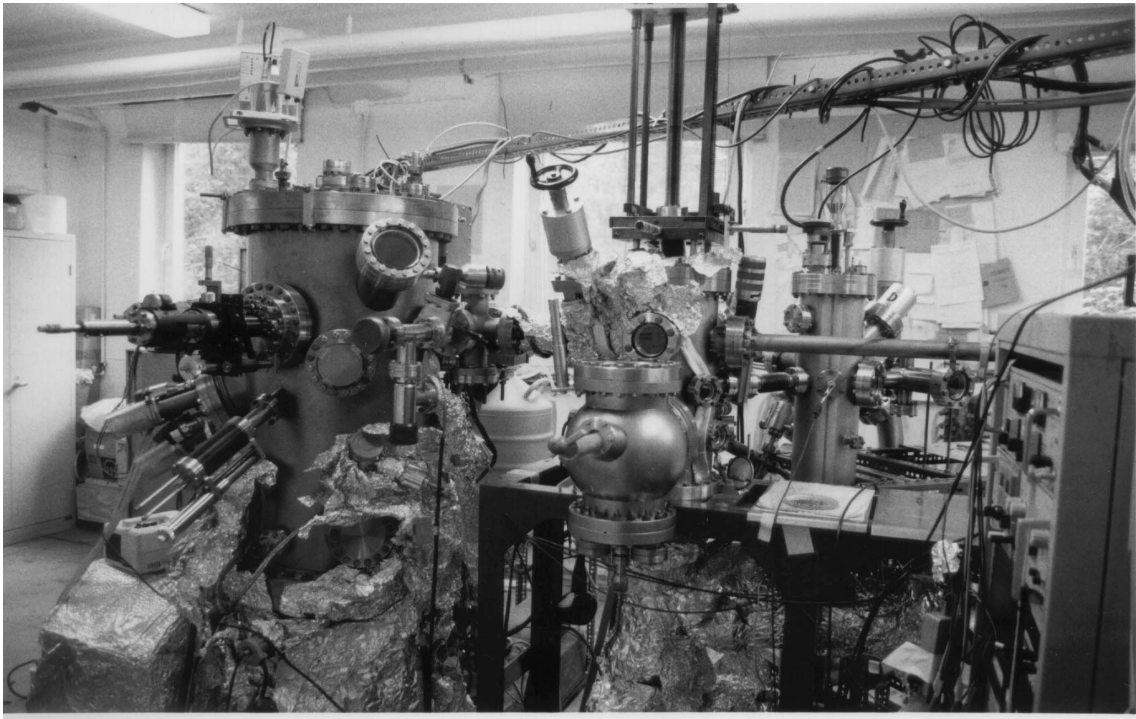


Abbildung 3.1: Photo der komplexen UHV-Anlage. Die Bedeutung der einzelnen Bereiche der Anlage lässt sich aus dem Vergleich mit der schematischen Darstellung in Abbildung 3.2 entnehmen.

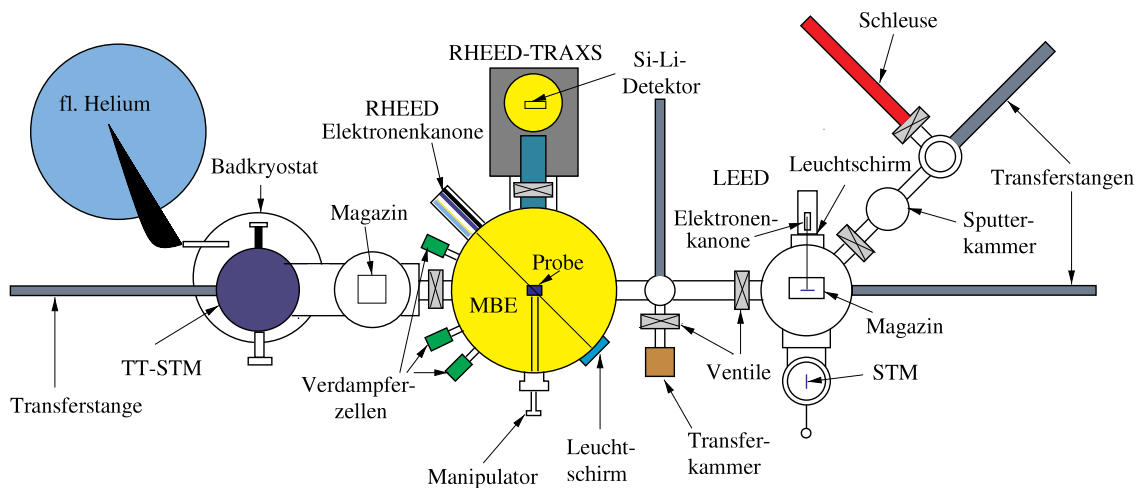


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der UHV-Anlage (als Aufsicht, modifiziert aus [16]). Die sieben, voneinander durch Ventile getrennten, Bereiche der Anlage werden im Text näher beschrieben,

Filament, welches z.B. zur Aufspaltung von  $H_2$ -Molekülen zu atomaren H (*cracken*) verwendet werden kann. Die Kammer wird von einer magnetisch gelagerten Turbomolekularpumpe (340 l/s) evakuiert. Zusätzlich kann mit Hilfe eines Titansublimators Titan verdampft werden, um den Druck zu verbessern. Der Basisdruck der Kammer liegt bei  $1 \times 10^{-10}$  mbar.

Die nächste Kammer besteht aus zwei Bereichen, dem Magazin und dem STM. Im Magazin-Bereich ist Platz für bis zu 15 Probenhalter. Hier befindet sich ein kommerzielles LEED-System (Spectaleed, OMICRON), mit dem LEED-Untersuchungen an den Proben durchgeführt werden können. Im STM-Bereich ist ein kommerzielles OMICRON-STM eingebaut. Das STM ist für Raumtemperaturmessungen ausgelegt. Zur Messung wird eine Wolframspitze verwendet. Diese ist an einem Piezodreibein befestigt und läßt sich *in situ* mit Hilfe eines *wobble sticks* austauschen. Diese Kammer wird von einer Ionengetterpumpe (240 l/s) gepumpt. Zusätzlich ist auch in dieser Kammer ein Titansublimator vorhanden. Der Basisdruck liegt bei  $2 \times 10^{-11}$  mbar.

In der MBE befindet sich ein Manipulator mit einem Aufnahmeplatz für einen Probenhalter. Dieser Platz hat einen elektrischen Kontakt, so daß die Proben geheizt werden können. Es befindet sich ein kleines thermisch isoliertes Kupferreservoir in der Nähe diese Probenplatzes. Dieses Reservoir kann mit Hilfe von Zuleitungen durch Durchfluß von flüssigem Stickstoff gekühlt werden und ist durch ein Kupferband mit der Probenhalterung verbunden. In der MBE befinden sich insgesamt sieben Knudsenzellen zum Bedampfen von Proben. Diese Zellen sind wassergekühlt und mit Hilfe von Thermoelementen kann die Temperatur der Öfen gemessen werden. Außerdem existiert ein Si-Verdampfer. Ein Schwingquarz kann an die Aufdampfposition der Probe gefahren werden, so daß die Aufdampfrate der Öfen kalibriert werden kann. Ein Quadrupol-Massenspektrometer erlaubt eine Restgasanalyse und ermöglicht eine He-Lecksuche. Die RHEED-Elektronenkanone ist in der Kammer so angebracht, daß das RHEED-Bild während des Bedampfens angeschaut werden kann. Der Basisdruck der Kammer liegt bei  $4 \times 10^{-11}$  mbar. Er wird von einer Ionengetterpumpe (400 l/s) aufrecht erhalten. Zur weiteren Verbesserung des Drucks steht ein Titansublimator zur Verfügung. Außerdem existiert ein Kühlschild, welches mit flüssigem Stickstoff gefüllt werden kann.

An der MBE-Kammer, durch zwei Ventile getrennt, befindet sich eine Turbomolekularpumpe (240 l/s), die ein kleines T-Stück abpumpen kann. An dieses T-Stück kann eine Transferkammer angeschlossen werden. Die Transferkammern sind kleine autarke Kammern, die jeweils von einer eigenen Ionengetterpumpe gepumpt werden und ein Vakuum von etwa  $5 \times 10^{-10}$  mbar haben. Nach Anflanschen der Transferkammer wird das Zwischenstück ausgeheizt, und nach 10-12h wird ein Druck von  $2 \times 10^{-10}$  mbar erreicht, so daß ein Transfer zwischen MBE und Transferkammer möglich ist. Die Transferkammern haben einen Aufnahmeplatz für eine Probe. An einem Ende der Kammer befindet sich ein Beryllium-Dom, in den die Probe hineinragt. Mit Hilfe dieser Transferkammern können Proben, die in dieser Anlage präpariert und mittels LEED, RHEED und STM charakterisiert wurden, unter Aufrechterhaltung des Vakuums, zur Oberflächenröntgenbeugungsuntersuchung am HASYLAB transportiert werden. Während des Transports wird das Netzteil der Ionengetterpumpe durch eine Batterie versorgt. Oliver Bunk hat im Rahmen seiner Doktorarbeit [1] eine Tieftemperatur-Transferkammer ge-

baut, in der die Proben mit einem geschlossenen zweistufigen Helium-Kühlkreislauf bis auf 20K abgekühlt werden können.

Ebenfalls an der MBE befindet sich eine Kammer, in der sich ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter Si-Li-Detektor befindet. Diese Kammer wird durch eine Ionengetterpumpe (200 l/s) gepumpt und hat einen Basisdruck von  $1 \times 10^{-10}$  mbar. Der Detektor kann über einen Linearantrieb in die MBE-Kammer gefahren werden, zusätzlich läßt sich seine Position durch einen xy-Tisch variieren. Mit Hilfe dieses Detektors kann die bei RHEED-Messungen erzeugte Fluoreszenzstrahlung detektiert werden. Der Detektor und die Methode der RHEED-TRAXS werden in der Diplomarbeit von Henning Riemenschneider [17] näher beschrieben.

Die nächste Kammer ist wiederum in zwei Bereiche aufgeteilt. Zum einen enthält sie ein Magazin zur Aufnahme von 28 Proben- oder Spitzenhaltern, zum anderen wird dort - im Rahmen der Doktorarbeit von Reinhard Kosuch - ein Tieftemperatur-STM aufgebaut. Das STM und die Probe werden mit Hilfe eines mit flüssigem Helium gefüllten Badkryostaten bis auf etwa 10K abgekühlt. In das STM soll auch eine Heizung eingebaut werden, so daß Messungen bei variablen Temperaturen möglich sein werden.

## 3.2 Transfer der Proben

An die Proben selbst, die Befestigung der Proben und den Transport der Proben innerhalb der UHV-Anlage werden einige Anforderungen gestellt. Da die Kombination der Messungen von STM und SXRD an derselben Probe einen der großen Vorteile unserer Anlage und unseres Standortes auf dem DESY-Gelände darstellt, muß gewährleistet sein, daß die Proben auch mit beiden Meßmethoden untersucht werden können.

Das in der Anlage vorhandene STM ist ein kommerziell von OMICRON erworbenes, so daß hierdurch die Abmessungen des Probenplättchens vorgegeben sind. Die Proben selbst müssen möglichst fest mit dem Probenplättchen verbunden sein, da sonst zusätzliche Schwingungen bei der Messung im STM auftreten könnten. Um SXRD- und RHEED-Messungen durchführen zu können, muß der gesamte Halbraum über der Probe frei sein, es dürfen keine Teile der Probenbefestigung über die Probenoberfläche hinausragen. Außerdem müssen die Proben während der Präparation geheizt werden können und es muß ein elektrischer Kontakt zwischen Probe und Probenplättchen vorhanden sein, da sonst keine STM-Untersuchungen durchgeführt werden können.

In der Praxis haben sich hierfür zwei unterschiedliche Befestigungsarten für unterschiedliche Proben bewährt. Diese beiden sind in Abbildung 3.3 dargestellt.

Metallproben sind 3-5mm hoch, so daß sich an der Seite zwei Nuten hineinfräsen lassen. Die Proben werden mit den Nuten vom Hersteller geliefert. Mit Hilfe zweier dünner Tantal-Drähte (0.5mm), die durch die beiden Nuten geführt werden und auf dem Probenplättchen mit Hilfe eines Punktschweißgerätes festgepunktet werden, wird die Probe auf dem Plättchen fixiert. Eine direkte Heizung der Probe ist hier nicht möglich, die Heizung muß mit Hilfe eines Probenhalters erfolgen.

Halbleiterproben werden üblicherweise aus dünnen (0.2-1mm) Wafern geschnitten und es ist somit nicht einfach, Nuten in die Seiten einzufräsen. Außerdem werden, insbesondere bei Silizium, während der Präparation wesentlich höhere Temperaturen

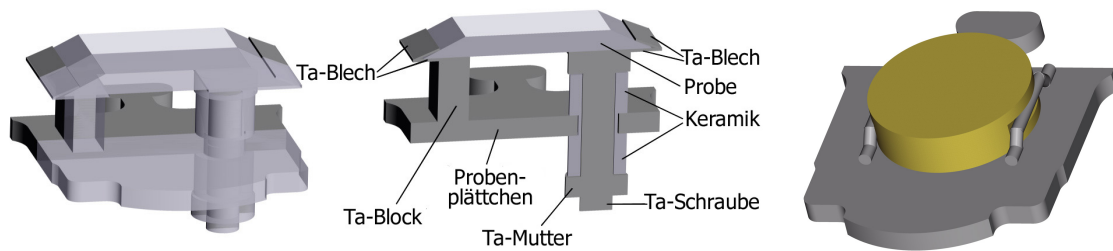


Abbildung 3.3: Darstellung der verschiedenen Befestigungsmethoden für Halbleiter- und Metallproben. Ganz links ist ein Aufbau mit einer Halbleiterprobe auf dem Probenplättchen dargestellt. Zur Veranschaulichung wurde der vordere Teil leicht transparent gestaltet. In der Mitte ist der hintere Teil des Aufbaus nochmals dargestellt und die wichtigsten Teile sind benannt. Ganz rechts ist die Befestigung einer Metallprobe auf dem Probenplättchen zu sehen. Eine ausführliche Beschreibung der Aufbauten ist im Text zu finden.

bis zu 1200°C benötigt, was mit einer indirekten Heizung durch eine Heizwendel im Probenhalter nicht erreicht werden kann. Der für diese Proben verwendete Aufbau ist in [Abbildung 3.3](#) links dargestellt. In das Probenplättchen wird zunächst ein kleines Loch gebohrt und ein Tantalblock (10mm × 2mm × 3mm) aufgepunktet. Sowohl auf den Tantalblock, als auch auf eine Tantalschraube werden kleine (10mm × 3mm × 0.05mm) Tantalbleche aufgepunktet. Am äußeren Rand dieser Tantalbleche werden, nur an der Kante, kleine Tantalstreifen (10mm × 1mm × 0.05mm) aufgepunktet. Die Tantalschraube wird durch das Loch im Probenplättchen gesteckt und durch zwei Keramiken ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) gegenüber dem Probenplättchen isoliert und mit einer Tantal Mutter fixiert. Die Höhe der Keramiken bestimmt die Höhe des Schraubenkopfs über dem Probenplättchen und muß der Höhe des Tantalblockes sehr genau angepaßt werden, um eine Verkipfung der Probe gegenüber der Ebene des Probenplättchens - die eine SXR-Messung schwierig oder bei zu großen Verkipfungen sogar unmöglich macht - zu verhindern. Anschließend müssen die Seiten der Halbleiterprobe in einem Winkel von etwa 20-40° angeschragt werden. Dieses geschieht durch Feilen mit einer Diamantfeile oder durch Schleifen mit einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Paste. Das Anshragen wird solange fortgesetzt, bis sich die Probe unter die aufgepunkteten Tantalstreifen schieben läßt. Durch die Federkraft dieser Tantalstreifen wird die Probe gut fixiert. Diese Art der Montage ermöglicht einen direkten Stromfluß durch die Probe, indem eine Spannung zwischen Probenplättchen und Tantalschraube angelegt wird. Dieses läßt sich mit den verwendeten Probenhaltern realisieren.

[Abbildung 3.4](#) zeigt den Aufbau der in der UHV-Anlage verwendeten Probenhalter. Der Probenhalter ist ein Drehkörper. Der hintere Teil hat einen kleineren Außendurchmesser als der vordere. Hinten ist ein Pin und vorne sind drei Pins in Abständen von 120° angebracht. Diese dienen jeweils der Verriegelung bei der Übergabe des Probenhalters während des Transfers. Im vorderen Teil wurde der obere Teil des Drehkörpers entfernt, und es wurden zwei Nuten eingefräst, so daß eine Probenplättchen aufgenommen werden kann. In dem aufgeschnittenen Probenhalter ist der innere Aufbau zu erkennen. Durch den Probenhalter zieht sich eine Stange aus Tantal (Ta-Dorn), die

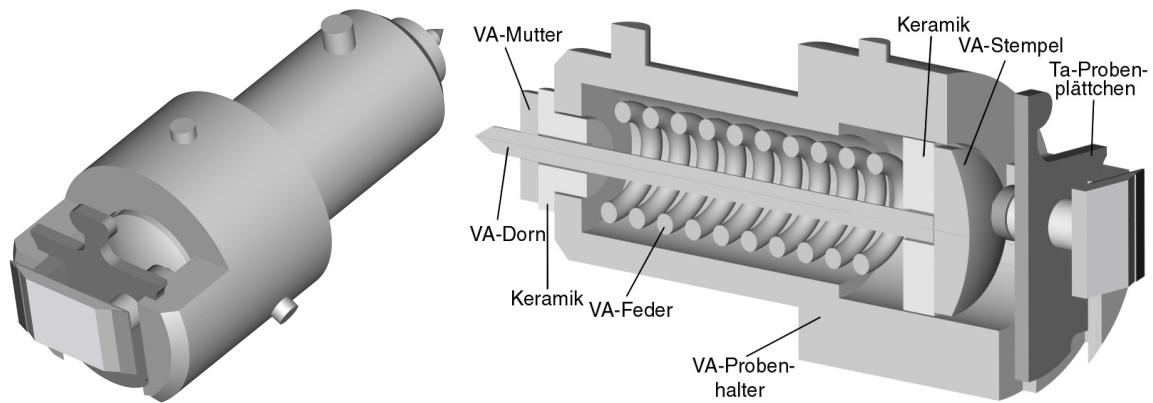


Abbildung 3.4: Links ist ein Probenplättchen mit einer Halbleiterprobe in den Probenhalter eingesetzt. Rechts sind der Probenhalter und das Probenplättchen in der Mitte aufgeschnitten dargestellt, um den inneren Aufbau zu zeigen. Die wichtigsten Elemente sind benannt.

an ihrem äußeren Ende spitz zuläuft und an ihrem anderen Ende in einem abgerundeten Ta-Block (Ta-Stempel) verschraubt ist. Der Dorn wird durch zwei Keramiken gegenüber dem Probenhalterkörper isoliert, und eine Edelstahlmutter fixiert die Keramik an seinem Ende. Zwischen den beiden Keramiken befindet sich eine Edelstahlfeder, die die vordere Keramik und damit auch den Stempel nach vorne drückt. Die Abmessungen der Feder sind so gewählt, daß sie in keinem Fall Kontakt zum Dorn herstellen kann. Wird ein Probenplättchen mit dem Aufbau für eine Heizung durch direkten Stromfluß in den Probenhalter gesteckt, so drückt die Tantalschraube den Stempel zurück und die Feder sorgt für den Halt des Probenplättchens im Halter. Mithilfe eines *wobble sticks* kann das Probenplättchen zwischen Probenhalter und STM transferiert werden. Um das Einführen des Probenplättchens durch den *wobble stick* zu erleichtern, ist der Stempel des Probenhalters vorne abgerundet.

Für Metallproben, die keine Möglichkeit zum Heizen auf dem Probenplättchen haben, wird ein modifizierter Probenhalter verwendet. Die Feder, der Stempel und die vordere Keramik werden entfernt, der Dorn wird verkürzt und auch auf der Innenseite mit einer Mutter fixiert. An dem verkürzten Dorn wird ein möglichst langes Tantalfilament befestigt. Das andere Ende des Ta-Filamentes wird in Kontakt mit dem Probenhalterkörper gebracht, so daß ein Stromfluß zwischen dem Dorn und dem Probenhalterkörper nur über das Ta-Filament möglich ist. Das Ta-Filament kann bis etwas über  $1000^{\circ}\text{C}$  geheizt werden. Durch die Wärmestrahlung kann somit das Probenplättchen und auch die Probe auf  $650\text{-}750^{\circ}\text{C}$  erhitzt werden. Die Endtemperatur hängt stark vom Abstand zwischen Filament und Probenrückseite ab. Ein Nachteil der indirekten Heizung durch ein Filament im Probenhalter ist, daß der gesamte Probenhalter aufgeheizt wird. Zum einen werden dadurch Restgase aus dem Edelstahlkörper freigesetzt, zum anderen dauert es einige Zeit, bis hohe Endtemperaturen erreicht werden oder die Probe wieder Raumtemperatur erreicht. Ein Loch im Probenplättchen, das eine direkte Sichtlinie zwischen Filament und Probenrückseite eröffnet, beschleunigt das Heizen und erlaubt etwas höhere Probertemperaturen.



# Kapitel 4

## Facettierung und hochindizierte Flächen

In diesem Kapitel werden sowohl die Facettierung von niedrigindizierten Halbleiteroberflächen durch Adsorbate als auch hochindizierte Halbleiteroberflächen behandelt. Bei den hochindizierten Halbleiteroberflächen werden die reinen Oberflächen ebenso untersucht, wie das Verhalten dieser Flächen bei Adsorption von verschiedenen Adsorbaten. Die einzelnen Gebiete sind so umfangreich, daß sie eigenständige Kapitel darstellen könnten. Aufgrund der direkten experimentellen und thematischen Zusammengehörigkeit werden sie hier in einem Kapitel zusammengefaßt.

### 4.1 Einleitung

Das Hauptaugenmerk der Untersuchung von Halbleiteroberflächen lag für viele Jahre auf den hochsymmetrischen niedrigindizierten (001)-, (110)- und (111)-Flächen. Diese sind technologisch leicht herzustellen und kommen in der Halbleiterfertigung zum Einsatz.

Allerdings gab es auch Untersuchungen an hochindizierten Flächen. Olshanetsky *et al.* untersuchten bereits 1981 die bei Raumtemperatur stabilen hochindizierten Oberflächen von Silizium [18] und Germanium [19] mit LEED. Tsong *et al.* untersuchten 1988 einige hochindizierte Si-Oberflächen mit Feldionenmikroskopie [20]. Strukturmodelle der atomaren Struktur dieser Oberflächen alleine anhand von LEED- oder Feldionenmikroskopie-Daten aufzustellen, ist jedoch kaum zweifelsfrei möglich.

Erst vor relativ kurzer Zeit begannen unterschiedliche Gruppen - mit unterschiedlichen Motivationen -, sich intensiv mit hochindizierten Halbleiterflächen zu befassen. Durch den Einsatz von STM und LEED-IV-Untersuchungen mit modernen Auswertungstechniken sind die experimentellen Methoden, die zur Strukturaufklärung zur Verfügung stehen, deutlich verbessert worden. Weiterhin trugen die Verbesserung der Vakuumtechnik und die damit einhergehende höhere Qualität der Proben dazu bei, daß kompliziertere Systeme präpariert und untersucht werden können. Baski *et al.* veröffentlichten ihre Erkenntnisse über die Si(5 5 12)-Fläche [21], die Si(112)-Fläche [22], sowie - etwas später - ihre Untersuchung der stabilen hochindizierten

Flächen zwischen (001) und (111) [23]. Gai *et al.* haben sich ausgiebig mit hochindizierten Flächen von Ge und Si beschäftigt. Ihre Erkenntnisse über Ge finden sich in ihrer Veröffentlichung [24] und den darin enthaltenen Referenzen. Hu *et al.* untersuchten die Si(337)- [25] und Kawamura *et al.* die Si(881)-Oberfläche [26]. Mankefors hat ab-initio-Rechnungen an den idealen Si(112)- und Ge(112)-Flächen durchgeführt [27].

Eine Übersicht über bereits untersuchte hochindizierte Flächen ist den stereographischen Dreiecken in den Abbildung 4.1 und 4.2 zu entnehmen. Ein großer Teil der Untersuchungen wurde erst innerhalb des letzten Jahres veröffentlicht.

Grundsätzlich kann bei hochindizierten Halbleiterflächen zwischen drei Erscheinungsformen unterschieden werden:

1. stabile, ebene Oberflächen mit langreichweitiger Ordnung
2. Oberflächen, die in mehr oder weniger periodische Abfolgen von unterschiedlichen Facettenflächen zerfallen
3. rauhe, ungeordnete Oberflächen ohne lokale Ordnung

Die ersten beiden Erscheinungsformen eröffnen neue Möglichkeiten für die Oberflächenphysik. Stabile und ebene hochindizierte Oberflächen bieten neue, sich von den hochsymmetrischen Adsorptionsplätzen der niedrigindizierten Flächen deutlich unterscheidende Geometrien, die ein verändertes Wachstum auf diesen Flächen ermöglichen. So bieten sich hochindizierte Oberflächen an, um epitaktisches Wachstum von Ge auf Si - oder auch Si auf Ge - mit oder auch ohne *surfactants* zu erreichen. Omi und Ogino haben die Selbstorganisation von Ge-Inseln auf hochindizierten Si-Oberflächen untersucht [28]. Sie zeigen, wie sich die Form der Ge-Inseln durch unterschiedliche Verspannungen auf Si(113) und Si(331) ändert. Hochindizierte Oberflächen, die in verschiedene Facettenflächen zerfallen, bieten sich an, um an ihnen Nanostrukturierung durchzuführen. Wenn die Abfolge der Facetten periodisch ist oder sich gar durch eine leichte Variation der Oberflächennormale verändern läßt, so kann die periodische Abfolge von Erhöhungen als Unterlage für eine selektive Bedampfung der einzelnen Facettenflächen verwendet werden und es können somit z.B. "Nanodrähte" gewachsen werden [29]. Vescan *et al.* demonstrierten, daß hochindizierte Facetten beim Wachstum von Si und SiGe auf Si(001) entstehen können [30].

Interessant ist auch das Verhalten von Facettenfläche bei Adsorption. Die reine Si(112)-Fläche besteht aus einer periodischen Abfolge von (111)- und (337)-Facetten [22] und bietet sich daher an, als Substrat für die Erzeugung von Nanostrukturen verwendet zu werden [31]. Ga-Adsorption stabilisiert jedoch die Si(112)-Fläche, so daß die zuvor facettierte hochindizierte Fläche nach der Adsorption eben ist [32], während H-Adsorption die Facettierung nicht aufhebt [33]. Interessant sind in diesem Zusammenhang auch die Untersuchungen der Ga-induzierten ( $n \times 1$ )-Rekonstruktion auf der Si(112)-Fläche [34]. In diesen Untersuchungen wird die Rolle der Verspannung der Oberfläche, die durch die Ga-Si-Bindungen hervorgerufen wird, betont. Die gleichen Effekte, die dort auftreten, finden sich auch bei der in dieser Arbeit untersuchten ( $n \times 8$ )-Rekonstruktion von Ga auf Si(001) wieder. In einer weiteren Arbeit werden die

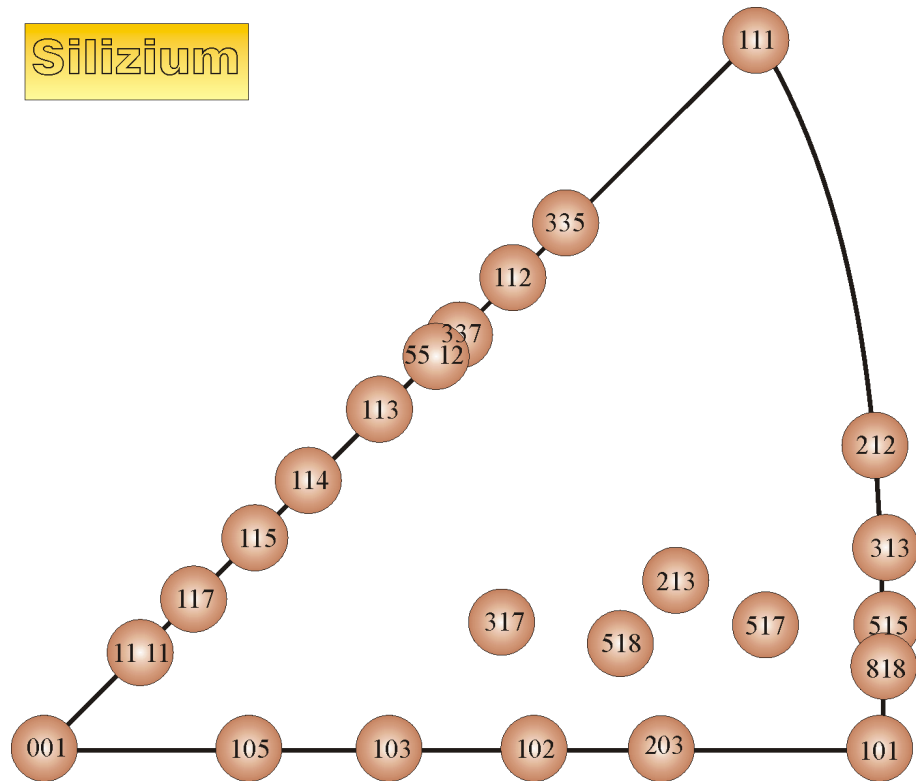


Abbildung 4.1: Darstellung bereits untersuchter hochindizierter Si-Flächen im stereographischen Dreieck (siehe Anhang C.1)

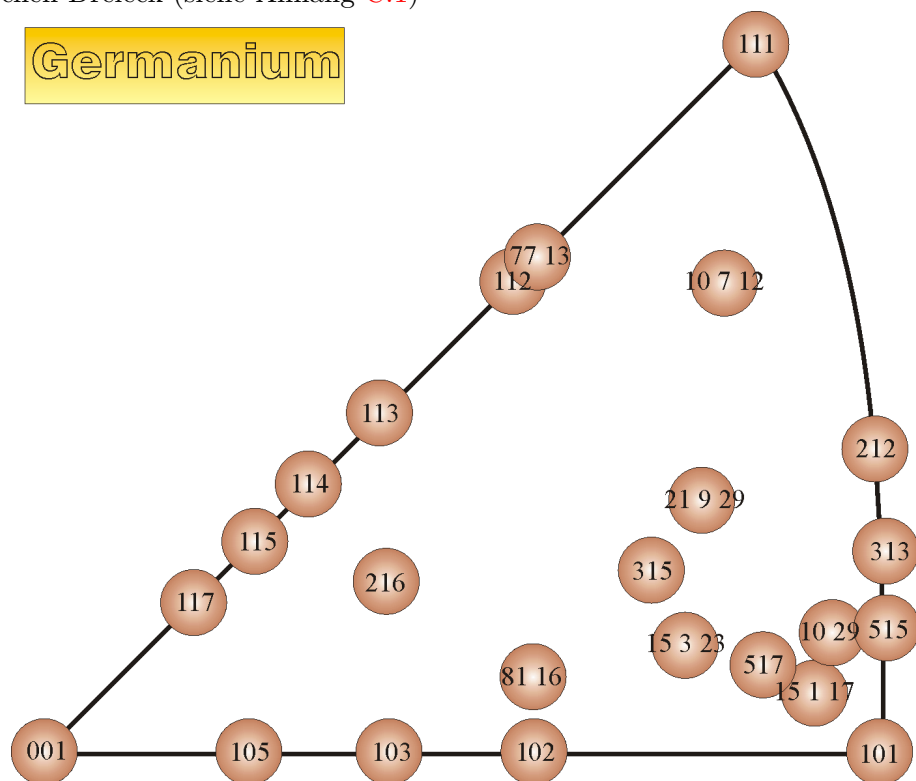


Abbildung 4.2: Darstellung bereits untersuchter hochindizierter Ge-Flächen im stereographischen Dreieck (siehe Anhang C.1).

Verspannungen mit Hilfe eines eindimensionalen Frenkel-Kontorova-Modells beschrieben [35]. Dieses Modell ist durchaus mit dem in dieser Arbeit verwendeten Keating-Modell vergleichbar.

Eng verbunden mit den hochindizierten Oberflächen ist die Facettierung niedrigindizierter Flächen. Hierbei entstehen auf niedrigindizierten Oberflächen hochindizierte Facettenflächen. Die Ursachen dieser Facettierung können sehr unterschiedlich sein. Ein Beispiel für die Entstehung hochindizierter Facettenflächen ist das Wachstum von Ge auf Si(001) [36] und das Wachstum von InAs auf GaAs(001) [37]. Bei beiden Systemen besteht ein großer Unterschied zwischen den Gitterabständen von Adsorbat und Substrat. Dieser Unterschied führt zu hohen Verspannungen, die bei höheren Bedeckungen ( $\geq 3$  ML) durch dreidimensionales Inselwachstum nach Vollendung eines 2-3 Lagen hohen *wetting layers* abgebaut werden [38]. Die hierbei entstehenden Inseln haben pyramidale Form und sind im Falle von Ge/Si(001) von  $\{105\}$ - [36] und im Falle von InAs/GaAs(001) je nach Wachstumsbedingungen von  $\{101\}$ - [39],  $\{113\}$ - [40] oder ebenfalls  $\{105\}$ -Flächen [41] begrenzt.

Auch beim Bedampfen der Oberflächen mit Adsorbaten im Bedeckungsbereich unterhalb einer ML können hochindizierte Facetten entstehen, so daß hier von adsorbat-induzierter Facettierung gesprochen wird. Hierbei können immer dann Facetten entstehen, wenn die freie Oberflächenenergie der adsorbatbedeckten hochindizierten Fläche gegenüber der adsorbatbedeckten niedrigindizierten Fläche deutlich abgesenkt ist und zusätzlich ausreichend Energie für den Massentransport zur Verfügung steht, der notwendig ist, um die hochindizierten Flächen zu erzeugen. Hierbei kann zwischen zwei unterschiedlichen Arten der Facettierung unterschieden werden. Zum einen können Facettenflächen durch das Zusammenlaufen bereits vorhandener Stufen auf leicht fehlgeschnittenen niedrigindizierten Oberflächen erfolgen. Ein bekanntes Beispiel hierfür ist die Facettierung von vizinalen Si(001)-Proben durch Adsorption von Au [42]. Es wurde auch beobachtet, daß Adsorption von Au einige hochindizierte Oberflächen des Si-Kristalles stabilisiert [43]. Zur theoretischen Beschreibung des *step bunchings* auf vizinalen Flächen wurde von Jeong und Weeks ein Modell vorgeschlagen, bei dem die Facettierung hauptsächlich durch die kinetische Limitierung, die den notwendigen Massentransport zur Bildung der Facettenflächen begrenzt, bestimmt wird [44]. Zum anderen können die Facetten durch Umordnung des Substrates und Bildung neuer Stufen entstehen, wie es bei dem System In/Ge(001) [45,46] der Fall ist.

Die in diesem Kapitel behandelten Systeme In/Ge(001) und Ga/Si(001) zeigen deutlich die Abhängigkeit der Stabilität von hochindizierten Flächen von der freien Oberflächenenergie, insbesondere bedingt durch die Anzahl der freien Bindungen pro Einheitszelle und der Verspannung der Oberfläche. Auf die entscheidende Rolle, die die Verspannung der Oberfläche bei der Ausbildung von Facetten spielt, wurde schon von Salanon und Hecquet in ihren theoretischen Rechnungen [47] hingewiesen.

## 4.2 Facettierung: In/Ge(001)

Die Facettierung der Ge(001)-Oberfläche durch Bedampfen mit In wird in der Doktorarbeit von Gerald Falkenberg [4] ausführlich beschrieben. Da diese Facettierung

jedoch für das Verständnis der (103)-Fläche sehr nützlich ist und das Zusammenspiel von Reduzierung freier Bindungen und Erzeugung von Oberflächenverspannung durch Adsorption als Beiträge zur freien Oberflächenenergie an diesem Beispiel deutlich wird, soll dieses System hier beschrieben werden.

### 4.2.1 Präparation

Für die Präparation der In-induzierten {103}-Facetten auf Ge(001) wurden polierte Ge(001)-Wafer mit einem Fehlschnitt von  $< 0.1^\circ$  verwendet. Diese wurden in wiederholten Sputter-Anneal-Zyklen gereinigt, bis LEED, RHEED und STM eine reine  $(2 \times 1)$ -Rekonstruktion zeigten. Reines In (99.9995%) wurde aus BN-Tiegeln in einer Verdampferzelle verdampft. Die Aufdampfrate wurde durch den in der Kammer vorhandenen Schwingquarz gemessen und anhand von STM-Bildern bei niedriger Bedeckung kalibriert. Die Aufdampfrate lag im Bereich von 1 ML/min.

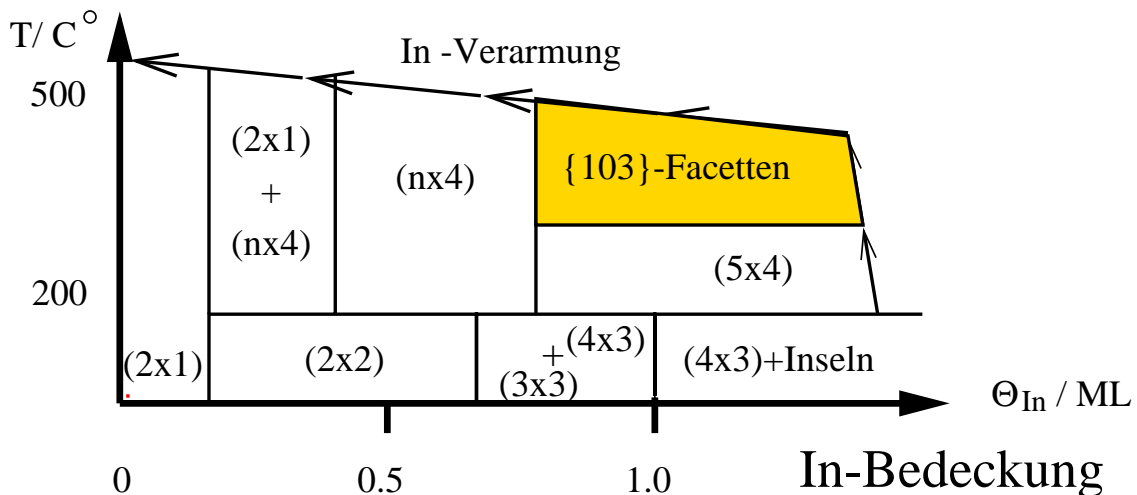


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der bei Raumtemperatur stabilen Rekonstruktionen der In-bedeckten Ge(001)-Oberfläche in Abhängigkeit der Präparationsparameter (In-Bedeckung und Proben temperatur). Der für diese Arbeit relevante Bereich, in dem {103}-Facetten entstehen, ist farblich hervorgehoben.

Abbildung 4.3 zeigt eine schematische Darstellung der bei verschiedenen Präparationsbedingungen auftretenden Rekonstruktionen der Ge(001)-Oberfläche beim Bedampfen mit In. In dieser Arbeit werden die {103}-Facetten, die bei einer Bedeckung oberhalb von  $2/3$  ML und bei Aufdampf- bzw. Anneal-Temperaturen von 250-500°C entstehen, behandelt.

Es hat sich gezeigt, daß in diesem Bereich der Präparationsparameter die Ge(001)-Fläche stets vollständig in {103}-Facetten überführt wird. Die Länge, Breite und Homogenität der {103}-Facetten ist jedoch von den exakten Präparationsbedingungen abhängig [48]. Das Aufdampfen bei erhöhter Substrattemperatur liefert hierbei andere Strukturen, als das Aufdampfen bei Raumtemperatur mit anschließendem Tempern.

### 4.2.2 Strukturmodell der In-induzierten $\{103\}$ -Facetten auf Ge(001)

Zur Bestimmung der atomaren Struktur der In-induzierten  $\{103\}$ -Facetten auf Ge(001) wurden umfangreiche STM-Untersuchungen verschiedener Präparationen bei unterschiedlichen Tunnelparametern durchgeführt. Eine ausführliche Beschreibung dieser Untersuchungen, die insbesondere den Facettierungsprozeß an diesem System erhellen, ist in der Doktorarbeit von Gerald Falkenberg [4] im Abschnitt 9.2 gegeben. Hier sollen nur kurz die für diese Arbeit relevanten Ergebnisse aufgezeigt werden, ohne diese ausführlich zu diskutieren.

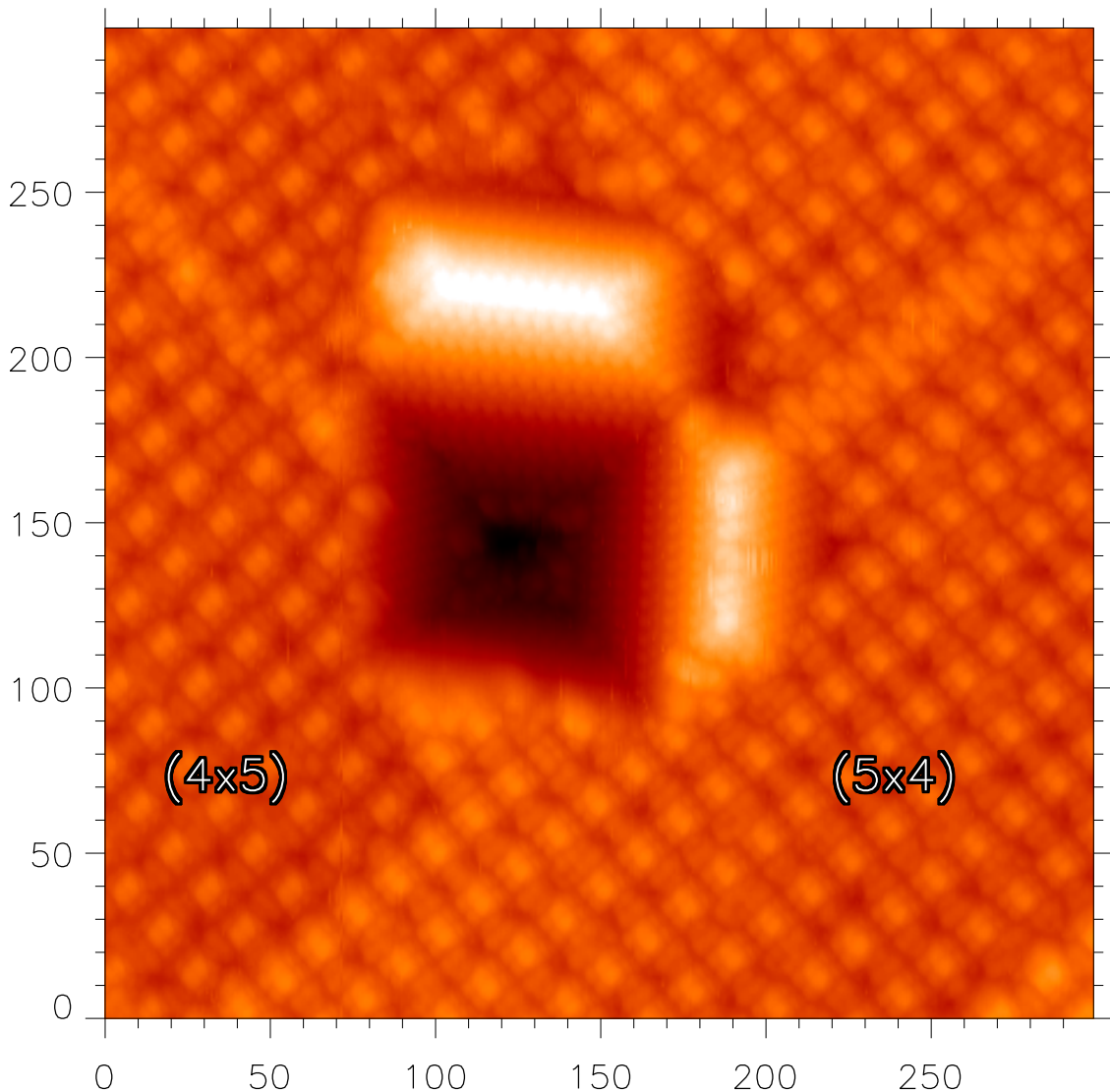


Abbildung 4.4: STM-Bild eines Wachstumskeimes der In-induzierten Facettierung der Ge(001)-Fläche. An der Stufenkante zwischen zwei  $(5 \times 4)$ -rekonstruierten Terrassen haben sich ein Krater und zwei Prismen gebildet, deren Seitenflächen durch  $\{103\}$ -Flächen begrenzt sind. Die Achsenbeschriftung ist in Ångström angegeben.

Abbildung 4.4 zeigt ein  $300 \text{ \AA} \times 300 \text{ \AA}$  großes STM-Bild der In-bedeckten Ge(001)-

Oberfläche. Das Bild zeigt den Beginn des In-induzierten Facettenwachstums auf der Fläche. In der Abbildung sind zwei, durch eine Ge(001)-Einfachstufe getrennte, Terrassen mit Ge(001)(5×4)-In Rekonstruktion zu erkennen. Zusätzlich verlaufen auf beiden Terrassen Domänengrenzen der (5×4)-Rekonstruktion. In der Mitte des STM-Bildes, dort wo Stufenkanten und Domänengrenzen zusammentreffen, ist der Beginn der Facettierung der Ge(001)-Oberfläche durch In zu erkennen. Es ist ein Krater zu sehen, der etwa  $80\text{\AA} \times 80\text{\AA}$  groß und etwa  $12\text{\AA}$  tief ist. Am oberen und am rechten Rand des Kraters sind prismenförmige Erhebungen zu sehen, deren längere Seite ungefähr so lang ist, wie die Kraterkante, während die kürzere deutlich kürzer ist ( $20\text{\AA}$  bzw.  $25\text{\AA}$ ). Die Länge dieser kürzeren Seite wird im folgenden Breite des Prismas genannt. Die Breite und die Höhe des Prismas sind direkt voneinander abhängig. Eine Auswertung dieses Bildes und vieler weiterer Bilder zeigt, daß sowohl sämtliche vier Seitenflächen der Prismen, als auch sämtliche Wände des Kraters aus Facettenflächen mit {103}-Orientierung bestehen. Da der Verkippungswinkel der (103)-Fläche gegenüber der (001)-Ebene  $18.4^\circ$  beträgt, gilt  $\frac{\text{Breite}}{2} \tan 18.4^\circ = \text{Höhe}$ . Die Kraterwand und die eine Seite des Prismas gehen nahtlos ineinander über. Die Firste der Prismen verlaufen in [010]- bzw. in [100]-Richtung. Es existieren also auch auf der facettierten Fläche noch zwei Rotationsdomänen, die Symmetrie des Substrates bleibt erhalten. Das obere Prisma befindet sich mit seiner Grundfläche vollständig auf der unteren, das rechte Prisma vollständig auf der oberen Terrasse.

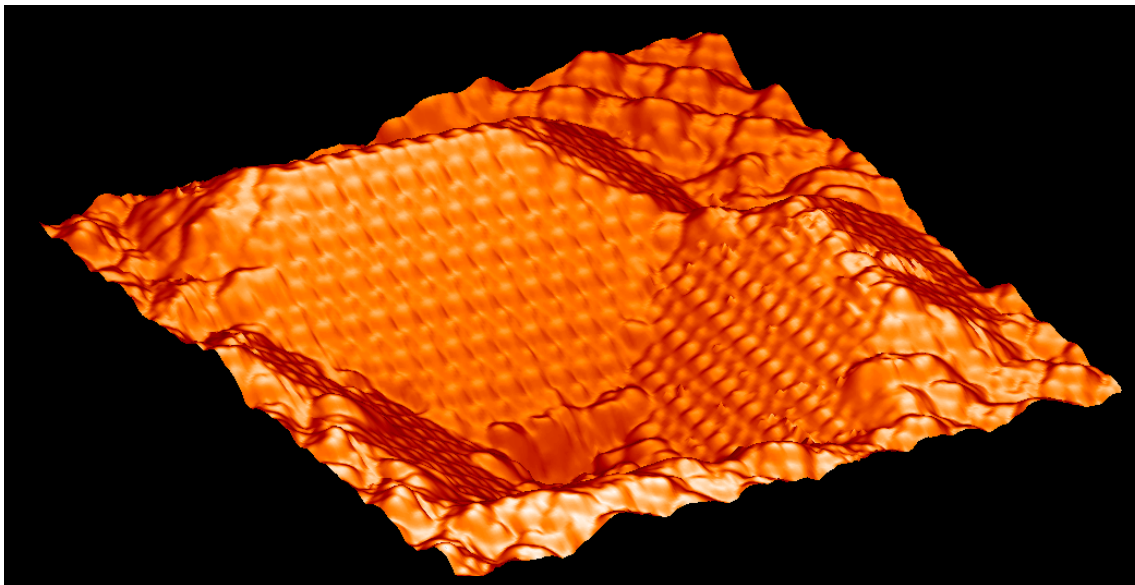


Abbildung 4.5: Dreidimensionale Darstellung des in Abbildung 4.4 gezeigten Wachstumskeimes. Sehr deutlich ist die periodische Rekonstruktion der {103}-Facettenflächen zu erkennen. Das Bild zeigt einen  $173\text{\AA} \times 155\text{\AA}$  großen Ausschnitt. Die Höhendifferenz zwischen dem First der Prismen und dem tiefsten Punkt des Kraters beträgt etwa  $24\text{\AA}$ ngström.

Bemerkenswert ist, daß während der Facettierung ein erheblicher Massentransport stattfindet. Die Prismen bestehen aus Substrat(Ge)-Atomen, nur die oberste Lage sind adsorbierte In-Atome. Die Substrat-Atome haben sich offensichtlich von ihren Sub-

stratplätzen weg bewegt, so daß ein Krater und anliegende Prismen entstanden sind. Der Gewinn an freier Oberflächenenergie durch die Ausbildung der In-terminierten  $\{103\}$ -Flächen muß den Energiebedarf für den Massentransport überwiegen. Dieser Energiebedarf ist wohl auch die Ursache für die relativ hohen Temperaturen und langen Anneal-Zeiten, die benötigt werden, um eine vollständige Facettierung zu erreichen.

Abbildung 4.5 zeigt eine dreidimensionale Darstellung eines Ausschnittes aus Abbildung 4.4. In dieser Darstellung sind die Facettenflächen - und insbesondere die periodische Rekonstruktion auf diesen - deutlich zu erkennen. Durch Ausmessen der Abstände zwischen den einzelnen Erhebungen auf der Facettenfläche wurde ermittelt, daß diese eine  $(1 \times 1)$ -Struktur aufweist.

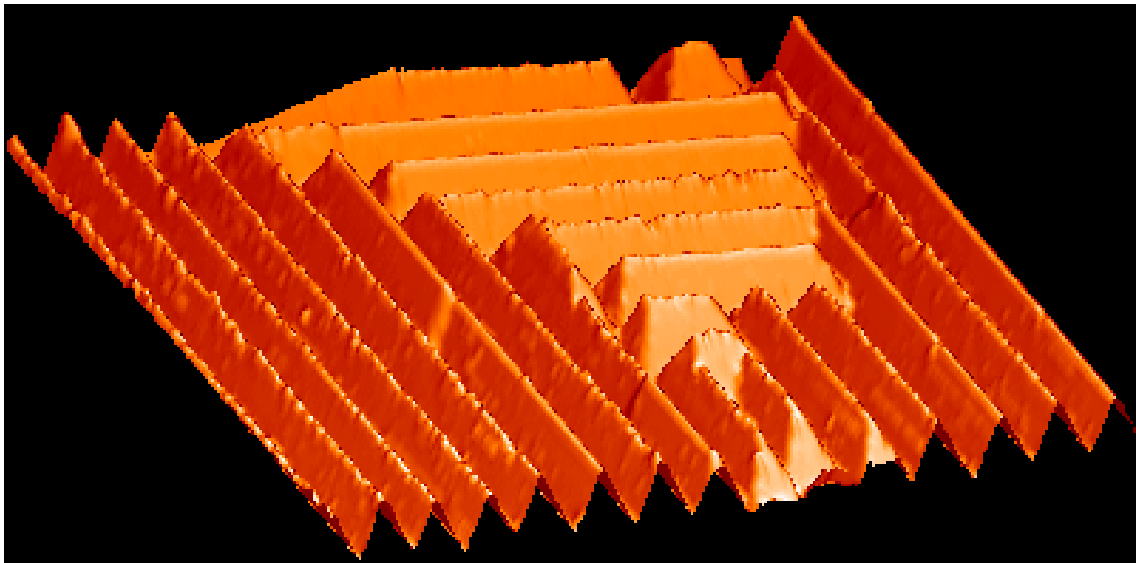


Abbildung 4.6: Dreidimensionale Darstellung eines STM-Bildes einer vollständig  $\{103\}$ -facettierten Ge(001)-Oberfläche. Die regelmäßige Anordnung der Prismen ist deutlich zu erkennen. Das Bild zeigt einen  $833\text{\AA} \times 559\text{\AA}$  großen Ausschnitt. Die Höhe der einzelnen Prismen beträgt etwa  $10\text{\AA}$ .

In Abbildung 4.6 wird eine dreidimensionale Darstellung einer vollständig durch In facettierten Ge(001)-Oberfläche gezeigt. In diesem Ausschnitt sind beide Rotationsdomänen zu erkennen. Der Abstand zwischen den einzelnen Prismen beträgt etwa  $55\text{\AA}$  und ist sehr regelmäßig. Die Höhe der Prismen beträgt  $9.2\text{\AA}$ , die z-Achse ist in der Darstellung stark überhöht. Die Länge der Prismen kann bis zu einigen  $1000\text{\AA}$  reichen und es wurden Domänen von über  $2000\text{\AA} \times 2000\text{\AA}$  beobachtet. Von entscheidender Bedeutung für die vollständige Facettierung und das Ausbilden großer Domänen ist der Fehlschnitt der Proben. Schon Proben mit einem Fehlschnitt von  $0.5^\circ$  ließen sich nicht vollständig und regelmäßig facettieren. Abbildung 4.4 gibt bereits einen Hinweis auf die Ursache hierfür. Ein Fehlschnitt bedeutet jeweils eine höhere Stufendichte und damit kleinere Terrassen des Ge(001)-Substrates. Da sich eine regelmäßige Facettierung nur von einem Wachstumskeim ausgehend ausbilden kann und die Ausbreitung durch die Terrassengröße, auf der das erste Prisma entstanden ist, festgelegt ist, wird die Ausbildung großer Domänen durch das Entstehen vieler Wachstumskeime und kleiner Terrassen verhindert.



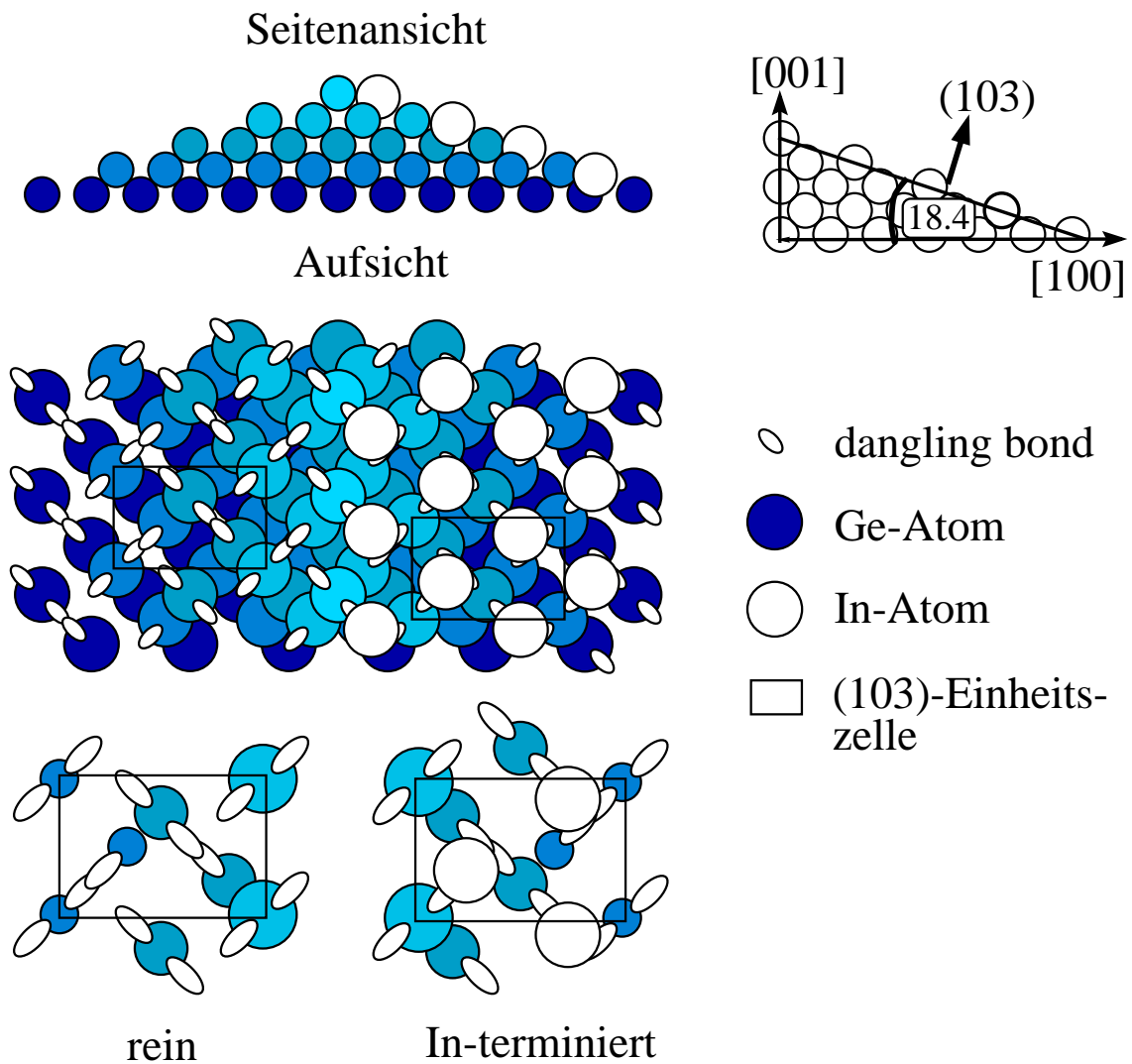


Abbildung 4.7: Strukturmodell der In-induzierten  $\{103\}$ -Facetten auf Ge(001). Die linke Hälfte der Seitenansicht, der Aufsicht und der vergrößerten Einheitszellen sind jeweils die ideale  $(\bar{1}03)$ -Fläche, die rechte Hälfte die In-terminierte  $(103)$ -Fläche. Die Seitenansicht zeigt einen Blick in  $[010]$ -, die Aufsicht einen Blick in  $[00\bar{1}]$ -Richtung. Die unterschiedliche Einfärbung der Ge-Atome gibt ihre Zugehörigkeit zu unterschiedlichen  $(001)$ -Lagen wieder. Sämtliche freien Bindungen des Germaniumsubstrates sind durch die In-Atome abgesättigt.

Durch die Kombination von STM-, LEED- und SXRD-Messungen konnte die Struktur der In-induzierten  $\{103\}$ -Facetten auf Ge(001) bestimmt werden [46]. In dem Strukturmodell bestehen die Facettenflächen aus idealen Ge $\{103\}$ -Flächen, auf denen sich in jeder  $\{103\}$ -Einheitszelle zwei In-Atome so anlagern, daß sämtliche freien Bindungen des Substrates abgesättigt werden. Dieses Strukturmodell ist in Abbildung 4.7 dargestellt. Für eine nähere Erläuterung der idealen  $\{103\}$ -Fläche sei auf den Anhang C.2.1 verwiesen. Kurz zusammengefaßt besteht die (103)-Fläche aus einer Abfolge von kleinen (001)-Terrassen, die jeweils aus einem Terrassenatom mit zwei freien Bindungen und einem Stufenatom mit einer freien Bindung bestehen, wobei die zweite Bindung des Stufenatoms zur nächsthöheren (001)-Terrasse hin bindet. Die Stufen verlaufen in  $[010]$ -Richtung. Die Einheitszelle ist  $1 a_{Ge}$  (5.66 Å) in  $[010]$ -Richtung und  $\sqrt{10}/2 a_{Ge}$  (8.95 Å) in  $[30\bar{1}]$ -Richtung lang. In jeder Einheitszelle werden zwei In-Atome so angelagert, daß sie zu zwei Atomen einer (001)-Terrasse und einem Terrassenatom der nächsthöheren (001)-Terrasse gebunden sind.

Dieses Strukturmodell gibt einen Hinweis darauf, wie es zu einer solch starken Absenkung der freien Oberflächenenergie kommen kann, daß die Energie für den Massentransport, der für die Facettierung notwendig ist, aufgebracht werden kann. Sämtliche freien Bindungen der Facettenfläche, sowohl die des Substrates als auch die des Adsorbates sind in dem Strukturmodell abgesättigt. Wie Keating-Rechnungen gezeigt haben (siehe Abschnitt 4.7), ist die durch In auf der Ge(103)-Fläche hervorgerufene Verspannung sehr gering.

## 4.3 Hochindizierte Flächen: Ge(103)

Zu dem Zeitpunkt, als das Strukturmodell für die In-induzierten  $\{103\}$ -Terrassen aufgestellt wurde, existierten in der Literatur keine Veröffentlichungen über die hochindizierte Ge(103)-Fläche. Die Tatsache, daß sich eine niedrigindizierte (001)-Fläche, welche eine sehr niedrige Oberflächenenergie hat, vollständig in  $\{103\}$ -Facetten überführen läßt, deutet darauf hin, daß die Oberflächenenergie der (103)-Fläche nicht wesentlich höher sein kann. Daher führten wir Untersuchungen an reinen Ge(103)- und Si(103)-Proben durch, um diese Vermutungen zu bestätigen und eine neue stabile hochindizierte Fläche zu finden. Zeitgleich mit diesen Experimenten wurden ähnliche Experimente von Gai *et al.* [49] durchgeführt.

### 4.3.1 Präparation

In der Kristallwerkstatt des HASYLAB wurden von Frau G. von Appen aus einem n-dotierten (Sb) Wafer  $8\text{mm} \times 4\text{mm} \times 0.5\text{mm}$  große Ge-Proben mit (103)-Orientierung geschnitten. Diese wurden dann durch wiederholte Sputter-Anneal-Zyklen gereinigt, wobei die Temperaturen während des Sputterns zwischen Raumtemperatur und  $400^\circ\text{C}$  und während des Annealens zwischen  $300^\circ\text{C}$  und  $680^\circ\text{C}$  variiert wurden. Es zeigte sich, daß eine Variation dieser Parameter keinen Einfluß auf die Struktur der reinen Ge(103)-Fläche hatte. Es entstand jeweils eine  $(4 \times 1)$ -Rekonstruktion, wie durch LEED-Untersuchungen festgestellt wurde.

### 4.3.2 Strukturmodell $Ge(103)(4\times 1)$

Zur Bestimmung der Struktur der  $Ge(103)(4\times 1)$ -Rekonstruktion wurden sowohl STM- als auch Oberflächenröntgenbeugungsuntersuchungen durchgeführt.

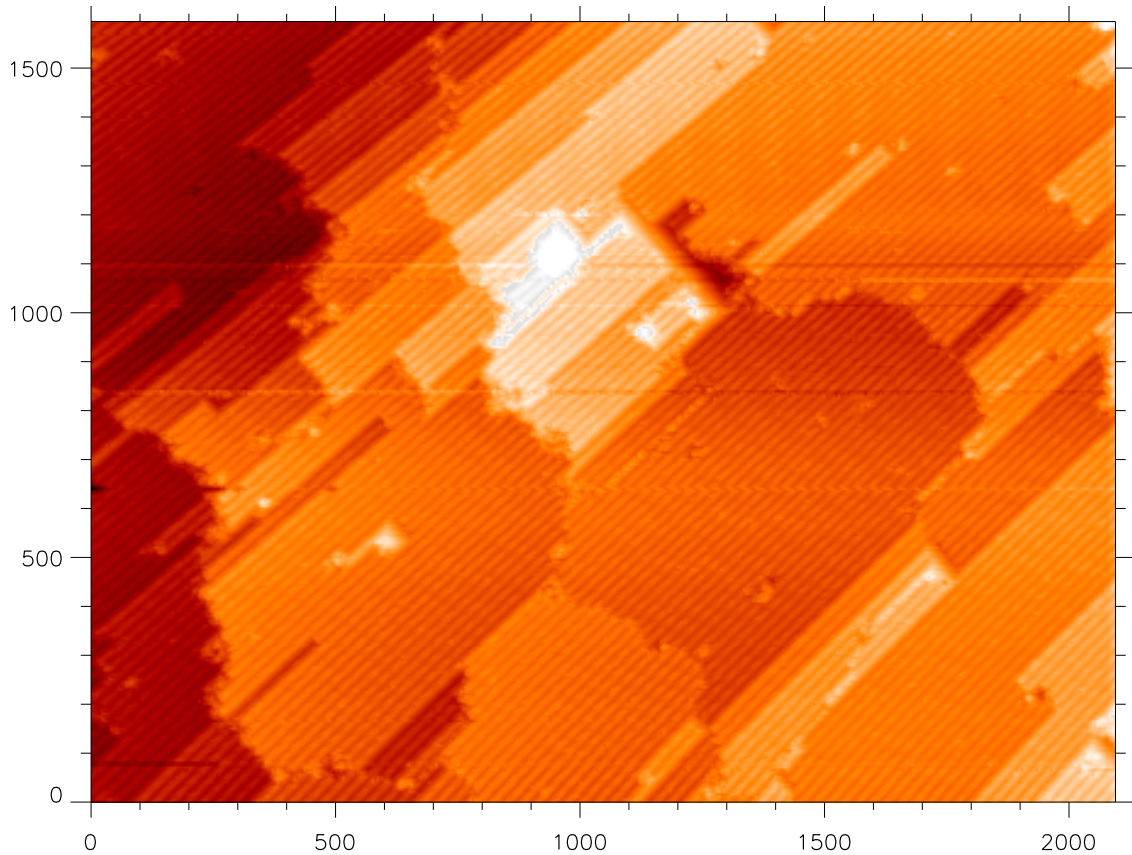


Abbildung 4.8: STM-Bild der reinen  $(4\times 1)$ -rekonstruierten  $Ge(103)$ -Oberfläche. Das Bild wurde bei  $U_B=-2.05\text{V}$  und  $I_T=0.7\text{nA}$  aufgenommen. Die Streifen der Rekonstruktion verlaufen parallel zur  $[\bar{3}01]$ -Richtung. Die Achsenbeschriftungen sind in Ångström angegeben.

In Abbildung 4.8 ist ein  $2100\text{Å} \times 1600\text{Å}$  großes STM-Bild der reinen  $Ge(103)$ -Oberfläche dargestellt. In der Abbildung sind mehrere Terrassen zu erkennen, auf denen eine periodische Aneinanderreihung von Streifen zu sehen ist. Diese Streifen verlaufen im Bild von links unten nach rechts oben, was der  $[\bar{3}01]$ -Richtung entspricht. Der Abstand zwischen zwei dieser Streifen beträgt  $23\text{Å}$ , also etwa  $4a_{Ge}$ , wobei  $a_{Ge}$  die Volumengitterkonstante von Germanium ( $5.66\text{Å}$ ) ist. Die Terrassen sind in der  $[\bar{3}01]$ -Richtung wesentlich länger, als in  $[010]$ -Richtung. Auf keiner der Terrassen in der Abbildung befindet sich eine Antiphasengrenze, die Terrassen sind jeweils von einer  $(4\times 1)$ -Domäne bedeckt. Parallel zur  $[\bar{3}01]$ -Richtung verlaufen die Stufenkanten geradlinig und haben üblicherweise eine Höhe von  $1.8\text{Å}$ , was zwei  $Ge(103)$ -Lagenabständen entspricht (siehe Anhang C.2.1). Die Stufen in  $[010]$ -Richtung sind nicht alle parallel zur  $[010]$ -Richtung, eine eindeutige Vorzugsrichtung existiert hier nicht. Auch die Stufenhöhe variiert, es kommen sowohl Einfachstufen als auch Mehrfachstufen vor.

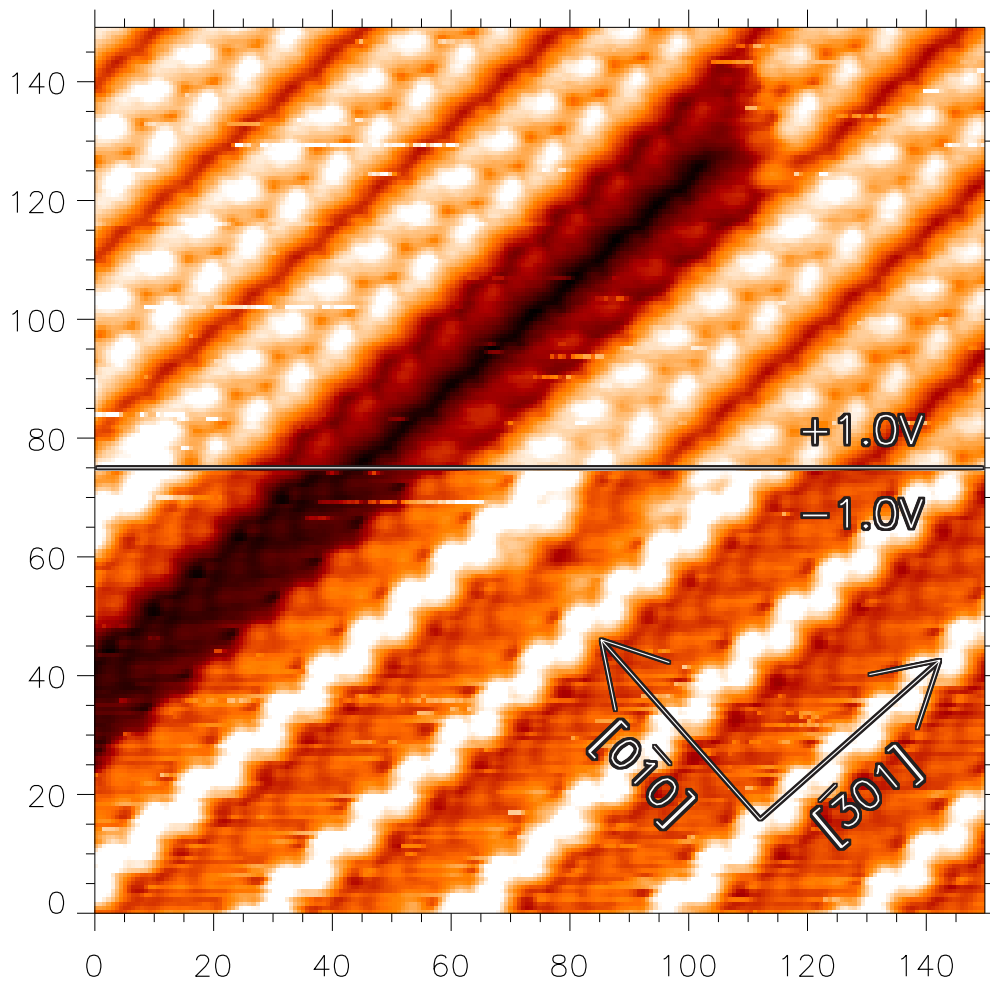


Abbildung 4.9: Hochaufgelöstes STM-Bild der Ge(103)(4×1)-Rekonstruktion. In der Mitte des Bildes wurde während der Messung die Probenspannung  $U_B$  von -1.0V auf +1.0V geändert, so daß unterhalb der Linie die besetzten und oberhalb der Linie die unbesetzten Zustände abgebildet werden. Der Tunnelstrom  $I_T$  wurde bei 1.5nA gehalten. Die Achsenbeschriftung ist in Ångström angegeben.

Abbildung 4.9 zeigt einen  $150\text{Å} \times 150\text{Å}$  großen Ausschnitt von Abbildung 4.8, der mit kleinem Inkrement und hoher Auflösung aufgenommen wurde. Der untere Teil des Bildes wurde bei  $U_B = -1.0\text{V}$  und  $I_T = 1.5\text{nA}$  aufgenommen. Etwa in der Mitte des Bildes wurde während der Messung die Probenspannung auf  $U_B = +1.0\text{V}$  geändert. Somit zeigt der untere Teil des Bildes eine Abbildung der besetzten und der obere Teil des Bildes eine Abbildung der unbesetzten Zustände.

Anhand dieser Abbildung lassen sich einige Informationen über die atomare Struktur der Ge(103)(4×1)-Rekonstruktion gewinnen. In der Abbildung sind zwei unterschiedlich hohe Terrassen zu erkennen, wobei die eine nur aus einem fehlenden Streifen der (4×1)-Rekonstruktion auf der oberen Terrasse besteht. Die Streifen, aus denen die Struktur bei niedrigerer Auflösung besteht, zeigen in den besetzten Zuständen ein Zick-Zack-Muster von Erhöhungen, die etwa  $1.6\text{Å}$  erhöht dargestellt werden. Die Erhöhungen sind entlang der  $[\bar{3}01]$ -Richtung etwa  $8.8\text{Å}$  voneinander entfernt. Dies entspricht

etwa der Länge der Ge(103)-Einheitszelle in  $[\bar{3}01]$ -Richtung. Die in  $[010]$ -Richtung versetzten Erhöhungen liegen in  $[\bar{3}01]$ -Richtung exakt zwischen zwei Erhöhungen, der Abstand in  $[010]$ -Richtung beträgt etwa  $2.5\text{\AA}$ , wobei eine genaue Messung hier relativ schwierig ist. Zwischen den erhöhten Reihen befinden sich zwei weitere Zick-Zack-Reihen, die untereinander in Phase, in Relation zu dem Zick-Zack der erhöhten Reihe jedoch phasenverschoben sind. Auf der tieferliegenden Terrasse ist ebenfalls ein Zick-Zack-Muster zu erkennen.

In der Abbildung der unbesetzten Zustände (im oberen Teil der Abbildung), ist zu erkennen, daß die erhöhten Reihen ebenfalls ein Zick-Zack-Muster bilden. Allerdings ist hier der Abstand der Erhöhungen in  $[010]$ -Richtung auf etwa  $7.5\text{\AA}$  angewachsen. Die Erhöhungen werden nicht mehr rund, wie in den besetzten Zuständen, sondern leicht elliptisch abgebildet. Die etwas längere Achse der Ellipsen zeigt bei den Erhöhungen auf der im Bild linken Seite der Reihen parallel zur  $[1\bar{1}0]$ - und bei den Erhöhungen der rechten Seite parallel zur  $[110]$ -Richtung. Der Abstand der Erhöhungen in  $[\bar{3}01]$ -Richtung beträgt weiterhin  $8.8\text{\AA}$ . Die Erhöhungen sind sehr ausgedehnt, so daß die Struktur des niedrigeren Bereiches in der Abbildung der unbesetzten Zustände nicht zu erkennen ist.

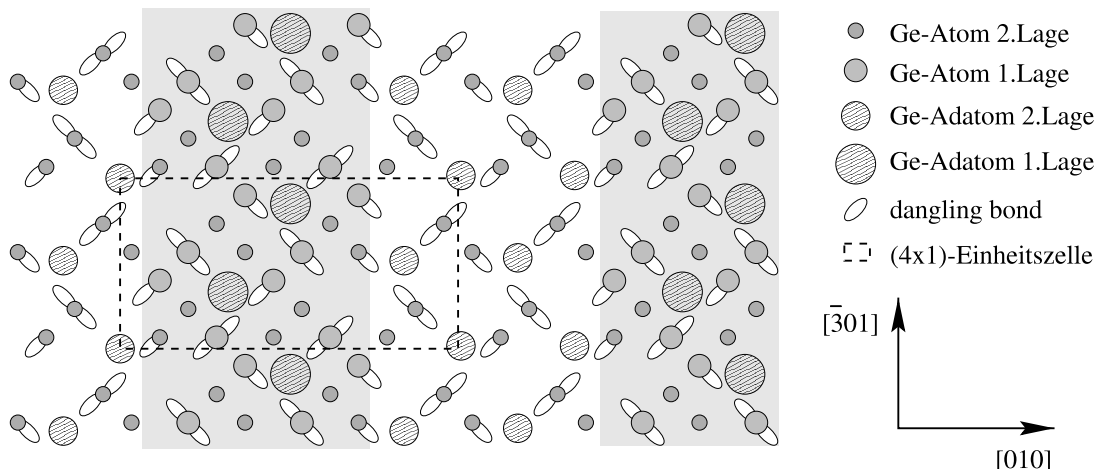


Abbildung 4.10: Strukturmodell der Ge(103)(4×1)-Rekonstruktion. Das Strukturmodell besteht aus einer ideal terminierten Ge(103)-Fläche, auf der in den grau unterlegten Streifen jeweils eine Ge(103)-Doppellage aufgebracht wurde. Zusätzlich wurden an alle dafür geeigneten Stellen Ge-Adatome gesetzt. Hierdurch reduziert sich die Anzahl der freien Bindungen in einer (4×1)-Einheitszelle von 24 auf 12.

Anhand der STM-Untersuchungen wurde ein Strukturmodell aufgestellt. Dieses ist in Abbildung 4.10 wiedergegeben. Das Modell basiert auf einer ideal terminierten Ge(103)-Oberfläche. Diese ist in der Abbildung durch Atome gebildet, die als Ge-Atom 2. Lage bezeichnet werden. In dem grau unterlegtem Bereich wurde ein weitere Ge(103)-Doppellage auf der ideal terminierten Oberfläche aufgebaut. Die Atome dieser Doppellage sind als Ge-Atome 1. Lage bezeichnet. Somit entsteht am linken Rand eine aufsteigende und am rechten Rand eine absteigende Ge(103)-Stufe. Oben auf der Doppellage sind an all den Positionen, an denen drei freie Bindungen der Ge-Atome der Doppellage zueinander zeigen, Ge-Adatome eingefügt. Diese sind im Strukturmo-

dell als Ge-Adatom 1. Lage bezeichnet. In dem Bereich zwischen zwei aufgebrachtten Doppellagen sind ebenfalls Ge-Adatome an äquivalenten Positionen eingefügt worden (Ge-Adatom 2. Lage).

Diese Adatome können entweder als "normale" Adatome oder als "rebonded" Volumenatome verstanden werden. Die Konfiguration der freien Bindungen der Ge(103)-Fläche, an der die Adatome in diesem Modell gesetzt wurden, entspricht genau der einer Einfachstufe der (001)-Fläche. Wenn bei dieser Stufe Atome an diesen Positionen sitzen, spricht man von einem *rebonded step* [50]. In dieser Arbeit werden diese Atome weiterhin als Adatome bezeichnet, da sie in dem Strukturmodell die selben Positionen einnehmen, die die Adsorbatatome der III. und V. Hauptgruppe auf den (103)-Flächen von Si und Ge einnehmen (vergleiche Abbildung 4.14).

Die Zick-Zack-Reihe in der Abbildung der besetzten Zustände wird hervorragend durch die Positionen der Adatome auf der Doppellage beschrieben. In dem Bereich zwischen den Doppellagen befinden sich zwei Zick-Zack-Reihen von Adatomen, die - ebenso wie die Erhöhungen in der Abbildung der besetzten Zustände - zueinander in Phase sind, gegenüber dem Zick-Zack auf der Doppellage jedoch leicht verschoben. In der Abbildung der unbesetzten Zustände werden offensichtlich nicht die Positionen der Adatome wiedergegeben. Diese Tatsache deutet darauf hin, daß ein Ladungstransfer von den Randatomen der Doppellage zu den Adatomen hin stattgefunden hat. Ein weiteres Indiz hierfür ist, daß die Ausrichtung der freien Bindungen dieser Randatome gut mit der Ausrichtung der längeren Achse der elliptisch dargestellten Erhöhungen übereinstimmt.

Die an dieser Struktur durchgeführten Röntgenbeugungsuntersuchungen bestätigen das Modell in großen Teilen. Insbesondere das Vorhandensein von Zick-Zack-Reihen von Adatomen, sowohl auf als auch zwischen den zusätzlich aufgebrachtten Doppellagen wird durch die Daten bestätigt [51]. Das Modell, welches Gai *et al.* aus ihren Messungen parallel zu diesem aufgestellt haben [49], konnte anhand der SXRD-Auswertung widerlegt werden.

## 4.4 Adsorbate auf Ge(103)

Bei dem System In/Ge(001) treten {103}-Facetten mit einem Neigungswinkel von  $18.4^\circ$  zur (001)-Fläche auf. Aufgrund der relativ kleinen Facettenflächen war es nicht eindeutig möglich, deren Struktur direkt mit Oberflächenröntgenbeugungsmessungen zu bestimmen. Zur weiteren Unterstützung des Modells sollte daher die In-bedeckte Ge(103)-Fläche untersucht werden. Zeitgleich haben Ji *et al.* Untersuchungen zur Adsorption von Elementen der III. Hauptgruppe auf Ge(103) durchgeführt [52]. Hierbei fanden sie, daß In auf Ge(103) eine (1×1)-Struktur erzeugt, während die (103)-Oberfläche bei Al-Adsorption in {105}- und bei Ga-Adsorption in {104}-Facetten zerfällt. Gerald Falkenberg zeigte, daß die Ge(103)-Fläche durch Sb-Adsorption in (113)- und (1 $\bar{1}$ 3)-Facetten zerfällt [4, 53]. Unsere Untersuchungen zeigten ebenfalls eine (1×1)-Struktur der In-bedeckten Ge(103)-Fläche, unser Strukturmodell unterscheidet sich von dem, welches Gai *et al.* aufgestellt haben [45]. Da sowohl Gai *et al.* als auch wir zu dem Schluß gekommen sind, daß das Strukturmodell der Ge(103)(1×1)-In

Struktur ebenfalls für alle durch Adsorption von Gruppe III- und Gruppe V- Elementen hervorgerufenen  $(1 \times 1)$ -Struktur der Si(103)-Fläche gilt, wird das Strukturmodell im nächsten Abschnitt ausführlich behandelt. In den weiteren Abschnitten über die verschiedenen Gruppe III/V-Adsorbate auf Si(103) wird nur noch kurz auf das Strukturmodell verwiesen.

#### 4.4.1 In/Ge(103)

Zunächst wurde eine reine  $(4 \times 1)$ -rekonstruierte Ge(103)-Fläche, nach dem in Abschnitt 4.3.1 beschriebenen Verfahren, präpariert. Anschließend wurden bei Raumtemperatur etwa 3ML (1ML entspricht hier  $3.94 \times 10^{14}$  Atomen/cm<sup>2</sup>, d.h. zwei Atome pro Einheitszelle, siehe Anhang A) Indium aufgedampft. Unter Beobachtung des RHEED-Bildes wurde die Probe bei steigenden Temperaturen getempert. Bei etwa 200°C bildete sich ein RHEED-Bild, welches auf eine  $(1 \times 1)$ -Struktur der Oberfläche hinweist. Tempern bei Temperaturen bis 380°C ließ die  $(1 \times 1)$ -Reflexe deutlich schärfer werden. Bei höheren Temperaturen um 520°C beginnt das In zu desorbieren und ein Tempern bei 570°C führt zur vollständigen Desorption des Indiums und die  $(4 \times 1)$ -Rekonstruktion der reinen Ge(103)-Fläche bildet sich wieder aus.

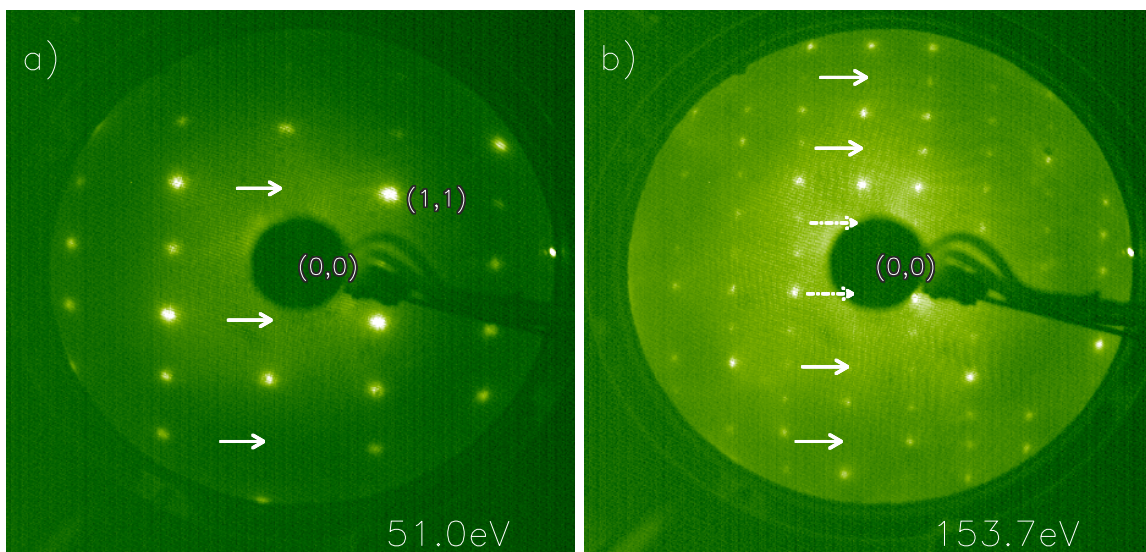


Abbildung 4.11: LEED-Bilder der Ge(103) $(1 \times 1)$ -In Struktur. Das LEED-Bild zeigt eine  $(1 \times 1)$ -Struktur, bei der einige Reflexe an den durch Pfeile markierten Positionen fehlen. Dieses Fehlen läßt sich durch eine Gleitspiegellinie entlang der  $[\bar{3}01]$ -Richtung, also der Richtung der im reziproken Raum kürzeren Einheitszellenseite, erklären.

Abbildung 4.11 zeigt zwei LEED-Bilder der Ge(103) $(1 \times 1)$ -In Rekonstruktion. In beiden Bildern ist der (0,0)-Reflex, der durch die Elektronenkanone verdeckt wird, indiziert, links ist zusätzlich der (1,1)-Reflex zur Orientierung markiert. Das LEED-Bild zeigt eine  $(1 \times 1)$ -Struktur, bei der jeder zweite Reflex entlang der im reziproken Raum kürzeren Einheitszellen-Richtung  $[\bar{3}01]$  fehlt oder zumindestens so wenig Intensität hat, daß er in dieser Abbildung nicht zu erkennen ist. Die Position der fehlenden Reflexe ist durch Pfeile in den beiden LEED-Bildern markiert. Die Intensität der einzelnen

Reflexe variiert mit der Energie, die Intensität an den mit Pfeilen markierten Punkten ist jedoch stets wesentlich schwächer, als die der übrigen Reflexe. Eine Erklärung für die Auslöschung dieser Reflexe wäre das Vorhandensein einer Gleitspiegellinie entlang der  $[\bar{3}01]$ -Richtung, wie sich sowohl aus dynamischen Rechnungen als auch einer kinematischen Näherung ergibt [54]. Hierauf wird in der Diskussion des Strukturmodells näher eingegangen.

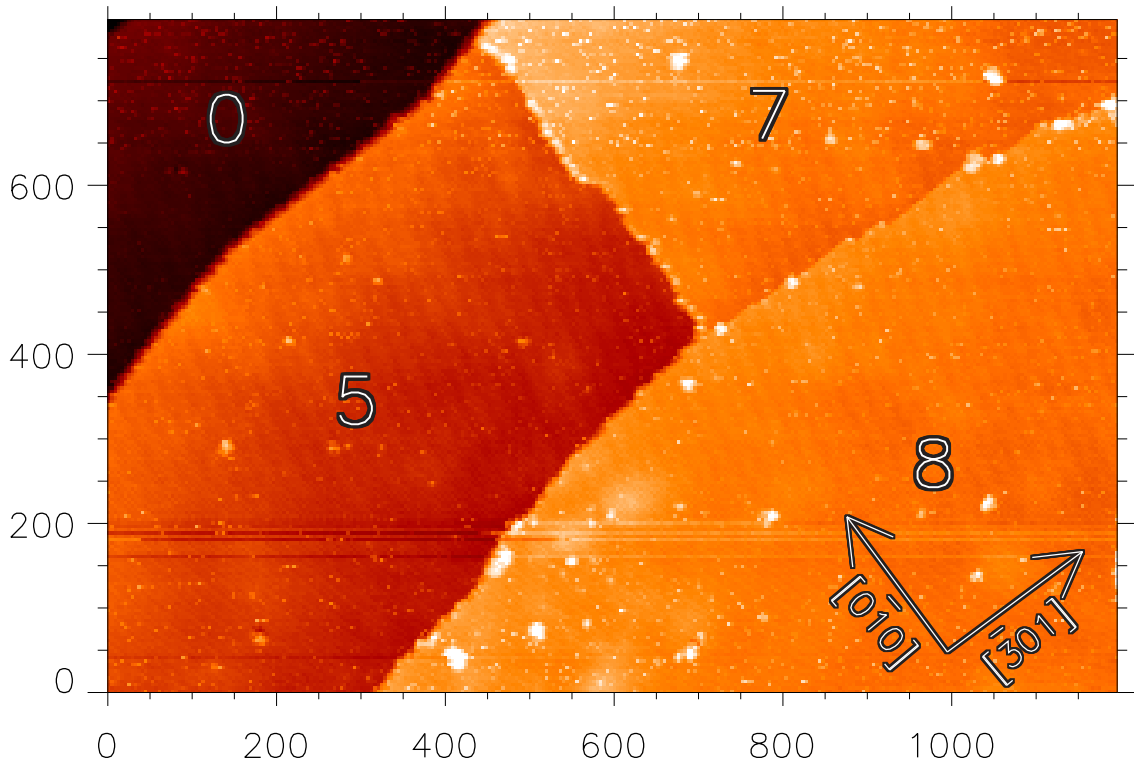


Abbildung 4.12: STM-Bild einer vollständig mit In bedeckten Ge(103)-Fläche. Die relative Höhe der einzelnen Terrassen ist in Einheiten eines Ge(103)-Lagenabstandes angegeben. Eine Tendenz zu Mehrfachstufen ist erkennbar, es existieren jedoch auch Einfachstufen. Das Bild wurde bei  $U_B=1.39\text{V}$  und  $I_T=1.28\text{nA}$  aufgenommen. Die Achsenbeschriftungen sind in Ångström angegeben.

In Abbildung 4.12 ist eine  $1200\text{Å} \times 800\text{Å}$  große Übersichtstopographie der In-induzierten  $(1 \times 1)$ -Struktur der Ge(103)-Fläche zu sehen. Die Höhe der einzelnen Terrassen, in Bezug auf die in dieser Abbildung niedrigste Terrasse am linken oberen Bildrand, ist in Einheiten des Lagenabstandes der Ge(103)-Fläche ( $0.89\text{Å}$ ) angegeben. Es ist eine deutliche Tendenz zur Bildung von Mehrfachstufen zu erkennen, wobei es keine bevorzugte Stufenhöhe zu geben scheint. Die Stufenkanten verlaufen grob in  $[010]$ - und  $[\bar{3}01]$ -Richtung, also entlang der Richtung der Einheitszellenvektoren. Die Stufenkanten sind weder ausgesprochen gerade, noch sehr rau. Die durchschnittliche Terrassengröße entspricht in etwa der, die auch auf der reinen Ge(103)-Fläche gefunden wurde. Die einzelnen Terrassen weisen relativ wenige Defekte auf, die meisten in der Abbildung zu erkennenden Unregelmäßigkeiten sind Abbildungsfehler bzw. ein elektronisches Rauschen, welches dem Bild überlagert ist.



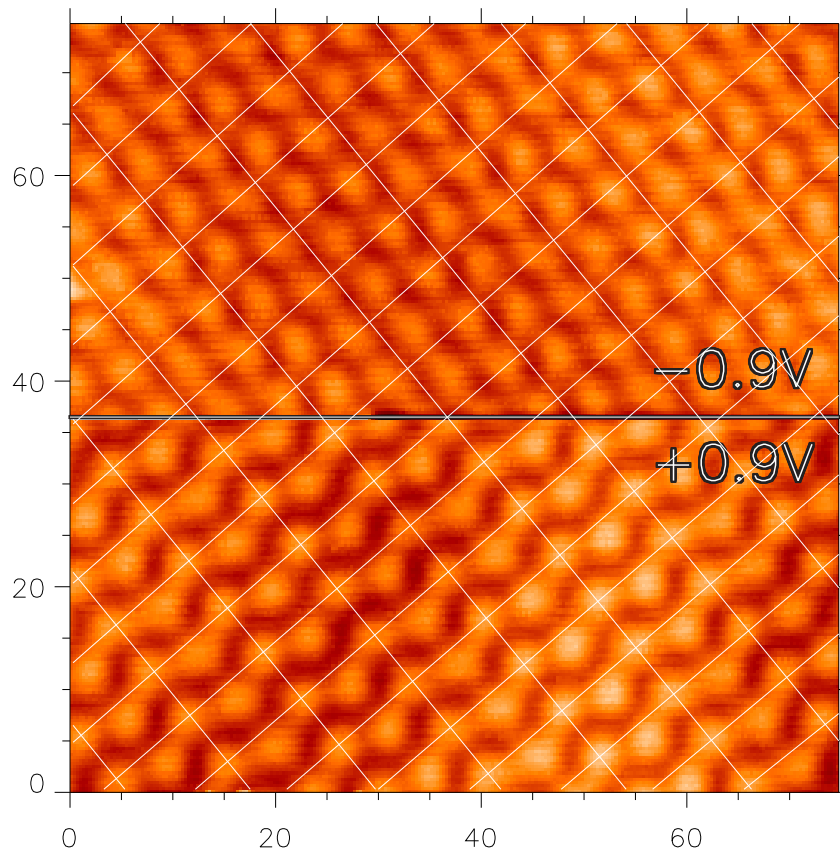


Abbildung 4.13: Hochaufgelöstes STM-Bild der Ge(103)(1×1)-In Struktur. In der Mitte des Bildes wurde während der Messung die Probenspannung  $U_B$  von +0.93V auf -0.93V geändert, so daß unterhalb der Linie die unbesetzten und oberhalb der Linie die besetzten Zustände abgebildet werden. Der Tunnelstrom  $I_T$  wurde bei 1.8nA gehalten. Das Gitter verdeutlicht die (1×1)-Einheitszelle. Die Achsenbeschriftung ist in Ångström angegeben.

In Abbildung 4.13 ist ein  $75\text{Å} \times 75\text{Å}$  großes hochaufgelöstes Bild der Ge(103)(1×1)-In Struktur zu sehen. In der Mitte des Bildes wurde während der Messung die Polarität der Probenspannung  $U_B$  geändert. Im unteren Teil des Bildes werden die unbesetzten und im oberen Teil die besetzten Zustände abgebildet. Es wurde ein Gitter eingezeichnet, dessen Maschen die (1×1)-Einheitszelle darstellen. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Hälfte der Maxima der Abbildung der unbesetzten Zustände exakt auf den Kreuzungspunkten des Gitters liegt, die andere Hälfte befindet sich etwas links oberhalb der Mitte der eingezeichneten Einheitszellen. Die Position der Maxima in der Abbildung der besetzten Zustände befindet sich in der Einheitszelle in etwa in der Mitte zwischen jeweils drei Maxima der Abbildung der unbesetzten Zustände. Die einzelnen Maxima in der Abbildung der besetzten Zuständen sind nicht voneinander unterscheidbar, während ein deutlicher Unterschied zu den Maxima der Abbildung der unbesetzten Zustände besteht. Sowohl die Abbildung der besetzten, als auch die der unbesetzten Zustände weist eine Gleitspiegelsymmetrie mit einer Gleitspiegellinie ent-

lang der  $[\bar{3}01]$ -Richtung auf. Diese Richtung entspricht der (im realen Raum) längeren Seite der Einheitszelle.

#### 4.4.2 Strukturmodell Ge(103)(1×1)-In

Anhand der im vorigen Abschnitt vorgestellten Informationen wurde ein Strukturmodell für die Ge(103)(1×1)-In Struktur aufgestellt [55].

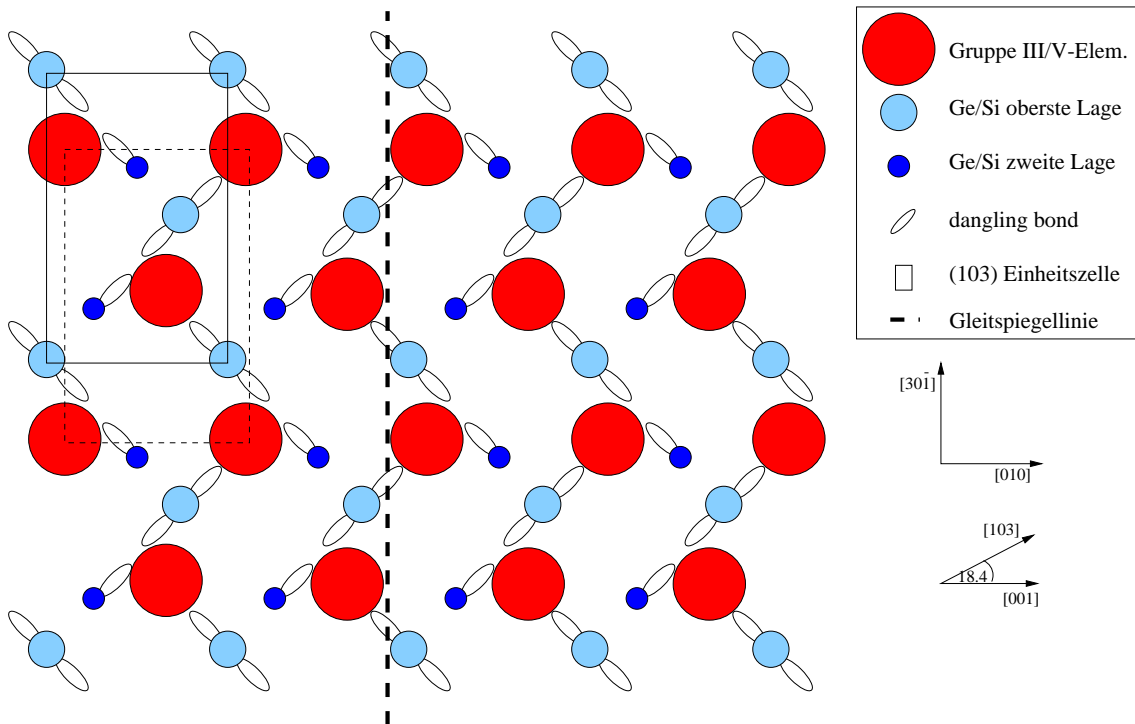


Abbildung 4.14: Strukturmodell für die Ge(103)(1×1)-In Struktur. Das gleiche Strukturmodell gilt für die (1×1)-Strukturen, die durch Adsorption verschiedener Gruppe III/V-Elemente auf der Si(103)-Fläche erzeugt werden (siehe Abschnitt 4.6). Das Modell weist eine Gleitspiegelsymmetrie bezüglich einer Gleitspiegellinie in  $[\bar{3}01]$ -Richtung auf.

Das Strukturmodell ist in Abbildung 4.14 dargestellt und gilt für die Ge(103)(1×1)-In-Struktur ebenso, wie für alle weiteren im Abschnitt 4.6 beschriebenen (1×1)-Strukturen, die durch Gruppe III/V-Elemente auf der Si(103)-Fläche erzeugt werden. Das Modell besteht aus einer ideal terminierten (103)-Fläche (vergleiche Anhang C.2.1) auf der an allen Plätzen der Oberfläche, an denen drei freie Bindungen zueinander zeigen, ein Adsorbatatom gebunden ist. Dadurch werden sämtliche freien Bindungen der (103)-Fläche abgesättigt. Eine (1×1)-Einheitszelle des Substrates ist eingezeichnet. Die gestrichelte Einheitszelle entspricht der Einheitszelle, die in Abbildung 4.13 eingezeichnet ist. Das STM-Bild wird dahingehend interpretiert, daß in den unbesetzten Zuständen die leeren  $p_z$ -Orbitale der nahezu  $sp^2$ -hybridisierten In-Atome abgebildet werden. In diesem Strukturmodell bleibt die Gleitspiegelsymmetrie bezüglich der  $[\bar{3}01]$ -Linie erhalten.

Das Strukturmodell von Gai *et al.* ersetzt jedes zweite Adsorbatatom durch ein Substratom, so daß sich in  $[\bar{3}01]$ -Richtung jeweils  $[010]$ -Reihen von In- mit Reihen von Ge-Atomen abwechseln. Dadurch beträgt die Bedeckung der Oberfläche mit Indium in ihrem Modell nur 0.5ML. Durch dieses Strukturmodell wird die Gleitspiegelsymmetrie der Oberfläche gebrochen. Gai *et al.* begründen ihr Strukturmodell damit, daß ihre AES-Messungen eine Bedeckung von nur 0.5ML ergeben haben, ihre STM-Bilder zwei unterschiedliche Erhebungen in der Einheitszelle zeigen und daß die Gleitspiegelsymmetrie gebrochen sein muß, da sie in ihren LEED-Bildern eine - zwar deutlich abgeschwächte aber dennoch vorhandene - Intensität an den Positionen der durch die Gleitspiegelsymmetrie ausgelöschten Reflexe gefunden haben. Hierzu kann festgestellt werden, daß eine eindeutige Bestimmung der Bedeckung durch AES-Messungen nicht möglich ist oder zumindest einem großen Fehler unterliegt. Auch während unserer STM-Messungen sind Bilder entstanden, auf denen zwei unterschiedliche Erhöhungen pro Einheitszelle abgebildet wurden. Allerdings traten diese Abbildungen wesentlich seltener auf, als solche wie sie in Abbildung 4.13 gezeigt werden, bei denen beide Erhöhungen in der Einheitszelle identisch abgebildet wurden. Bei Betrachtung des Strukturmodelles ist leicht festzustellen, daß die leeren  $p_z$ -Orbitale der Adsorbatatome jeweils eine andere Richtung einnehmen. Während die Orbitale in der im Strukturmodell obersten Reihe von Adsorbatatomen in  $[110]$ -Richtung gekippt sind, sind die Orbitale der darunterliegenden Adsorbatatomreihe in  $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung gekippt. Ein Kontrast in der Abbildung kann durch Asymmetrien der Tunnelspitze hervorgerufen werden. Somit läßt sich eine unterschiedliche Abbildung bei gleichen Atomsorten verstehen, eine gleichartige Abbildung - wie sie in den meisten Bildern gegeben ist - bei unterschiedlichen Spezies ist nicht sehr wahrscheinlich. Vielmehr würde stets ein Kontrast zwischen den Indium- und den Germanium-Atomen erwartet werden. Weiterhin müßten die Ge-Atome in den besetzten Zuständen ebenfalls auf ihrer Position abgebildet werden, so daß die Hälfte aller Atome in der Abbildung der besetzten Zustände in Abbildung 4.13 auf den Gitterpunkten liegen müßte. Es wurden keine Domänengrenzen zwischen den zwei möglichen Domänen des 0.5ML-Strukturmodelles gefunden, was ebenfalls darauf hindeutet, daß die unterschiedliche Abbildung ein Effekt der Tunnelbedingungen ist. Die Autorengruppe um W. S. Yang, zu der sowohl Ji, als auch Gai gehören, geht davon aus, daß bei Vorhandensein einer Gleitspiegelsymmetrie ein ganzes Netz von Reflexen fehlen müßte [52]. Yang und Jona geben Bedingungen für die Auslöschung vor [56]. Diese Bedingungen können von einem dreidimensionalen System jedoch nicht erfüllt werden. Sobald der Elektronenstrahl nicht exakt in der Gleitspiegelebene liegt - was bei einem Einfallswinkel von nicht exakt  $90^\circ$  der Fall ist - wird die Intensität der Reflexe zwar abgeschwächt, es entsteht jedoch keine vollständige Auslöschung [54]. Dies entspricht den LEED-Bildern, die von Proben mit der Ge(103)( $1\times 1$ )-In-Struktur gemacht wurden.

Trotz der deutlichen Hinweise auf die Richtigkeit unseres Modells konnte das Modell von Gai *et al.* nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden. Um zwischen den beiden Modellen eindeutig unterscheiden zu können wurde ein umfassender SXRD-Datensatz aufgenommen. Dank des umfangreichen Datensatzes konnte eine eindeutige Strukturbestimmung durchgeführt werden. Die Auswertung dieser Daten ergab, daß das in Abbildung 4.14 gezeigte Modell richtig ist [1, 57].

## 4.5 Hochindizierte Flächen: Si(103)

Da die Ge(103)-Fläche stabil und eben rekonstruiert ist, bestand die Hoffnung, daß die Si(103)-Fläche ebenfalls stabil ist. In der Literatur wurde diese Fläche zu dem Zeitpunkt dieser Untersuchungen noch nicht erwähnt.

### 4.5.1 Präparation

Die Si(103)-Proben wurden - ebenso wie die Ge(103)-Proben - von Frau G. von Appen in der Kristallwerkstatt des HASYLAB hergestellt. Die  $8\text{mm} \times 4\text{mm} \times 0.5\text{mm}$  großen Proben wurden auf den STM-Probenplättchen so montiert, daß ein Heizen durch direkten Stromfluß durch die Probe möglich ist. Nach mehrtägigem Ausgasen der Proben bei steigenden Temperaturen bis  $900^\circ\text{C}$  im Vakuum wurden die Proben zur Reinigung mehrmals für ca. 10-15 Sekunden auf Temperaturen von  $1100^\circ\text{C}$  erhitzt und dann schnell auf  $900^\circ\text{C}$  abgekühlt. Das Abkühlen der Si(103)-Proben auf Raumtemperatur erfolgte in einem Zeitraum von 1h. Die LEED-Bilder der so präparierten Si(103)-Oberfläche zeigten keine einheitliche Überstruktur. Die Reflexe befanden sich an Volumenpositionen und variierten sehr stark mit der Energie. Es waren teilweise Facettenreflexe zu erkennen. Aus diesen Beobachtungen kann auf eine raue unrekonstruierte Oberfläche mit kleinen facettierten Bereichen geschlossen werden.

### 4.5.2 STM-Untersuchungen der Si(103)-Fläche

An den Si(103)-Proben wurden STM-Messungen durchgeführt. Das Bild, welches sich bereits aus den LEED-Ergebnissen andeutete, wurde durch diese Messungen bestätigt.

In Abbildung 4.15 ist ein  $400\text{Å} \times 300\text{Å}$  großes STM-Bild der reinen Si(103)-Oberfläche zu sehen. Entlang der Linien  $\overline{AA'}$ ,  $\overline{BB'}$  und  $\overline{CC'}$  wurden Schnitte durch das Bild gelegt und die Höhenprofile entlang dieser Schnitte sind unter dem STM-Bild dargestellt. Die Si(103)-Oberfläche ist nicht eben rekonstruiert, sie weist eine Korrugation von  $5\text{-}10\text{Å}$  auf. Dieses ist dem Höhenprofil  $\overline{AA'}$  zu entnehmen. Bei genauer Betrachtung der STM-Bilder ist festzustellen, daß auf der Oberfläche kleine rekonstruierte Bereiche existieren. Diese bilden in  $[010]$ -Richtung  $50\text{-}250\text{Å}$  lange und in  $[\bar{3}01]$ -Richtung  $20\text{-}40\text{Å}$  breite Flächen, deren Normale gegenüber der (103)-Ebene zur  $[001]$ -Richtung hin verkippt ist. Die Rekonstruktion auf diesen Flächen besteht aus Reihen von Erhöhungen, die voneinander einen Abstand von etwa  $11\text{-}12\text{Å}$  haben. Dieses ist im Höhenprofil  $\overline{BB'}$  zu erkennen. Teilweise schließen sich an diese Facettenflächen kleine Flächen an, die in  $[101]$ -Richtung gegenüber der (103)-Ebene verkippt sind. Der Winkel dieser Facetten ist steiler und die Facettenflächen sind schmaler und wesentlich seltener zu beobachten. Das Höhenprofil  $\overline{CC'}$  zeigt die Verkipfung der rekonstruierten Fläche gegenüber der (103)-Substratfläche.

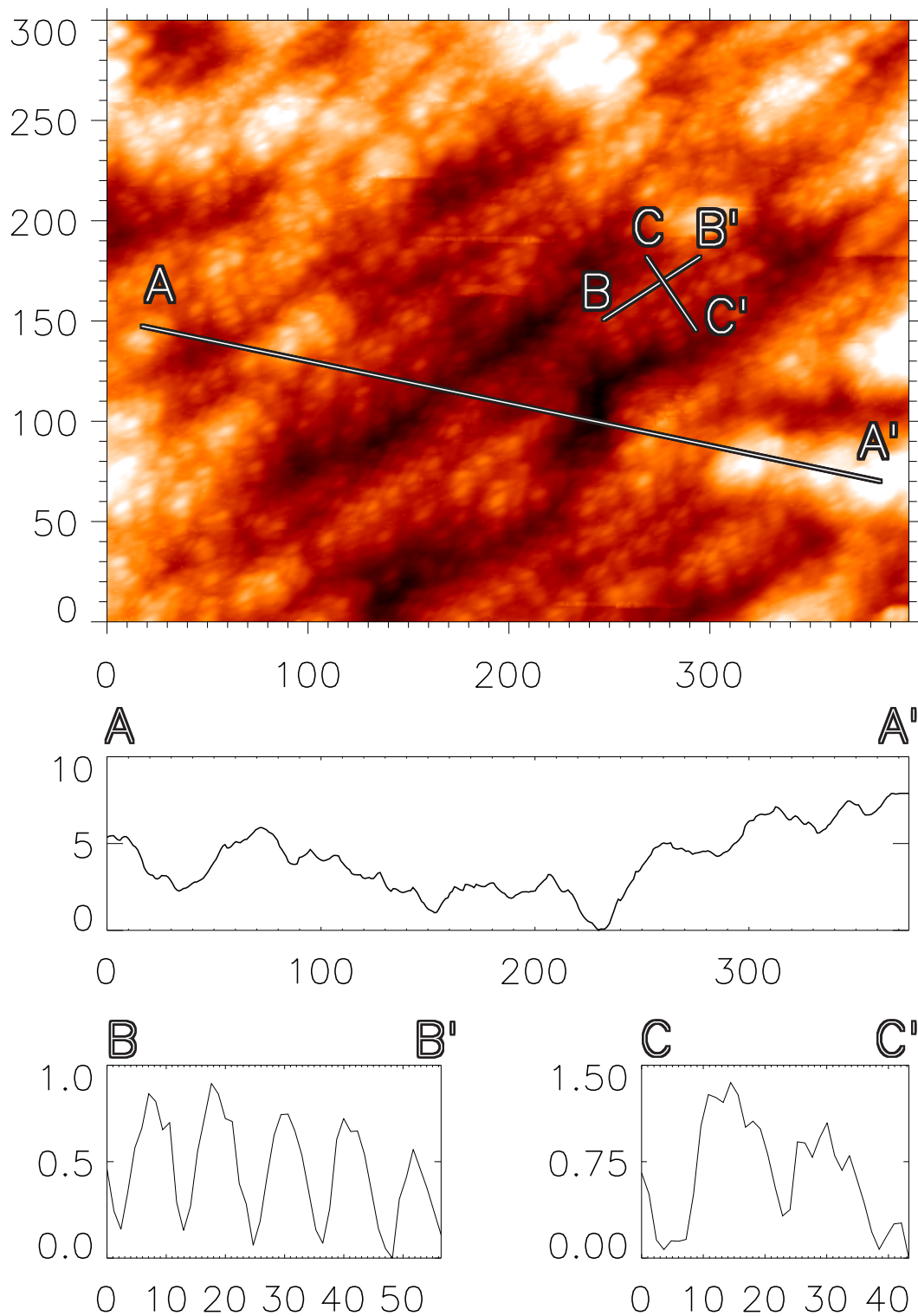


Abbildung 4.15: Ein STM-Bild der reinen Si(103)-Oberfläche. Die Abbildung entstand bei  $U_B=1,4\text{V}$  und  $I_T=0,86\text{nA}$ . Unterhalb der Abbildung sind die Höhenprofile entlang der Linien  $\overline{AA'}$ ,  $\overline{BB'}$  und  $\overline{CC'}$  dargestellt. Sowohl die Achsenbeschriftung des STM-Bildes als auch die der einzelnen Höhenprofile liegt in Ångström vor.

## 4.6 Adsorbate auf Si(103)

Die Untersuchungen der In-Adsorption auf Ge(103) und der In-induzierten Facettierung der Ge(001)-Fläche in {103}-Facetten haben gezeigt, daß die freie Oberflächenenergie der (103)-Fläche durch Absättigung aller freien Bindungen deutlich herabgesenkt wird. Daher konnte vermutet werden, daß In eine ebene (1×1)-Struktur auf der Si(103)-Fläche erzeugt. Allerdings zeigten Li *et al.*, daß sich auf der Si(001)-Fläche durch Adsorption von In bei Temperaturen über 550°C zwar {103}-Facetten bilden lassen, eine vollständige Facettierung jedoch nicht erreicht werden kann. Dies zeigt, daß die energetischen Verhältnisse des Systems In/Si andere sind, als die des Systems In/Ge. Somit war vor den Experimenten nicht klar, ob bei Silizium eine vollständig eben rekonstruierte (103)-Fläche durch In-Adsorption erzeugt werden kann. Ein wichtiger Unterschied bei der Betrachtung der Systeme In/Si und In/Ge sind die unterschiedlichen Gitterkonstanten von Silizium und Germanium. Da die Gitterkonstante von Silizium deutlich kleiner als die des Germaniums ist, sollten anschließend an das In-Experiment noch andere Adsorptionsexperimente mit Elementen der III. Hauptgruppe mit kleineren kovalenten Radien - also Al und Ga - durchgeführt werden. Zum Abschluß der Adsorptionsexperimente auf der Si(103)-Fläche wurden Sb und Bi verwendet, zwei Elemente der V. Hauptgruppe, die ebenso wie die Elemente der III. Hauptgruppe drei kovalente Bindungen auf Halbleiteroberflächen eingehen können. Damit sind diese Elemente ebenfalls in der Lage sämtliche freien Bindungen der idealen (103)-Fläche abzusättigen. Hierbei zeigte sich, daß durch alle aufgeführten Elemente bis auf Sb, die Si(103)-Fläche stabilisiert werden kann. Es entsteht jeweils eine (1×1)-Struktur, für die das gleiche Strukturmodell gilt, das bereits für die Ge(103)(1×1)-In Struktur aufgestellt wurde.

Die Ergebnisse dieser Experimente werden in den folgenden Abschnitten kurz dargestellt und auf Besonderheiten der einzelnen Adsorbate wird hingewiesen. Anschließend werden die Ergebnisse dieser Experimente zusammengefaßt und miteinander verglichen. Dabei werden auch die Ergebnisse der Ge(103)-Fläche herangezogen und es werden Schlußfolgerungen gezogen.

### 4.6.1 In/Si(103)

Zunächst wurde die reine Si(103)-Probe, wie in Abschnitt 4.5.1 beschrieben, präpariert. Anschließend wurde unter RHEED-Beobachtung In bei Temperaturen zwischen 400°C und 500°C aufgedampft. Nach dem Aufdampfen von etwas mehr als 1ML entstand ein scharfes (1×1)-RHEED-Bild. Die Probe wurde noch 1-2min bei gleicher Temperatur nachgetempert. Das LEED-Bild zeigte ein (1×1)-Muster mit scharfen Reflexen ohne Anzeichen von Facettenreflexen.

In Abbildung 4.16 ist ein 1000Å × 600Å großes STM-Bild der In-terminierten Si(103)-Oberfläche gezeigt. In der Abbildung sind ebene Terrassen zu sehen. Die relative Höhe der einzelnen Terrassen ist in Einheiten des Abstandes zwischen zwei Si(103)-Lagen (0.86Å) angegeben. Die Stufenkanten zwischen den Terrassen sind etwas rauh, zeigen jedoch deutliche Vorzugsrichtungen. Die Stufenkanten, die in der Abbildung von links oben nach rechts unten verlaufen, folgen ungefähr der  $[30\bar{1}]$ -Richtung, während

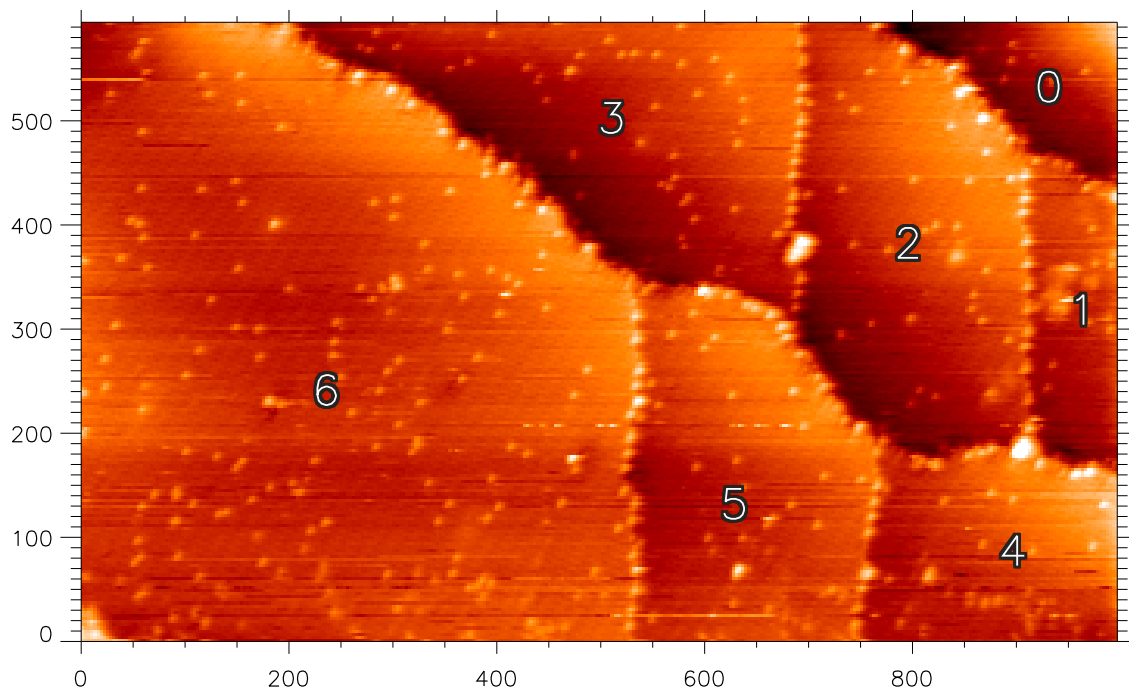


Abbildung 4.16: STM-Bild einer mit In bedeckten Si(103)-Fläche. Die relative Höhe der einzelnen Terrassen ist in Einheiten eines Si(103)-Lagenabstandes angegeben. Auffällig sind die als Erhöhungen abgebildeten Punktdefekte, die insbesondere die Stufenkanten dekorieren. Das Bild wurde bei  $U_B = -1.79\text{V}$  und  $I_T = 1.56\text{nA}$  aufgenommen. Die Achsenbeschriftungen sind in Ångström angegeben.

die anderen Stufenkanten in etwa in  $[3\bar{2}1]$ -Richtung verlaufen. Die Stufenkanten in  $[3\bar{2}1]$ -Richtung gehören zu Einfachstufen, während die Stufenkanten in  $[30\bar{1}]$ -Richtung zu Mehrfachstufen gehören. Das Vorhandensein von geraden Stufenkanten mit Vorzugsrichtung ist präparationsabhängig. Es zeigte sich im Verlauf der Experimente, daß die Stufenkanten bei längeren Temper-Zeiten eher einen geraden Verlauf zeigen. Auf den Terrassen sind Punktdefekte zu erkennen, die in dieser Abbildung als Erhöhungen zu sehen sind. Die Punktdefekte zeigen keine periodische Anordnung auf den Terrassen, es ist jedoch eine deutliche Dekoration der Stufenkanten durch die Punktdefekte zu beobachten. Die exakte Dichte der Punktdefekte ist präparationsabhängig, ein eindeutiger Zusammenhang mit der Temperatur oder der Bedeckung ließ sich jedoch nicht feststellen.

Die einzelnen Terrassen zeigen jeweils eine  $(1 \times 1)$ -Struktur. Abbildung 4.17 zeigt die  $(1 \times 1)$ -Struktur und die charakteristischen Punktdefekte in der Abbildung der unbesetzten (links) und der besetzten (rechts) Zustände. Beide Bilder wurden an derselben Stelle der Probe aufgenommen. Die Positionen der Erhebungen der  $(1 \times 1)$ -Struktur verändern sich beim Wechsel der Polarität der Probenspannung ebenso, wie sie es bei der Ge(103) $(1 \times 1)$ -In Struktur taten (Abbildung 4.13). Daher läßt sich das Strukturmodell (Abbildung 4.14) direkt auf die Si(103) $(1 \times 1)$ -In Struktur übertragen. Die Position der Punktdefekte ändert sich beim Wechsel der Probenspannungspolarität hingegen nicht. Die charakteristischen Punktdefekte werden in den unbesetzten Zuständen als

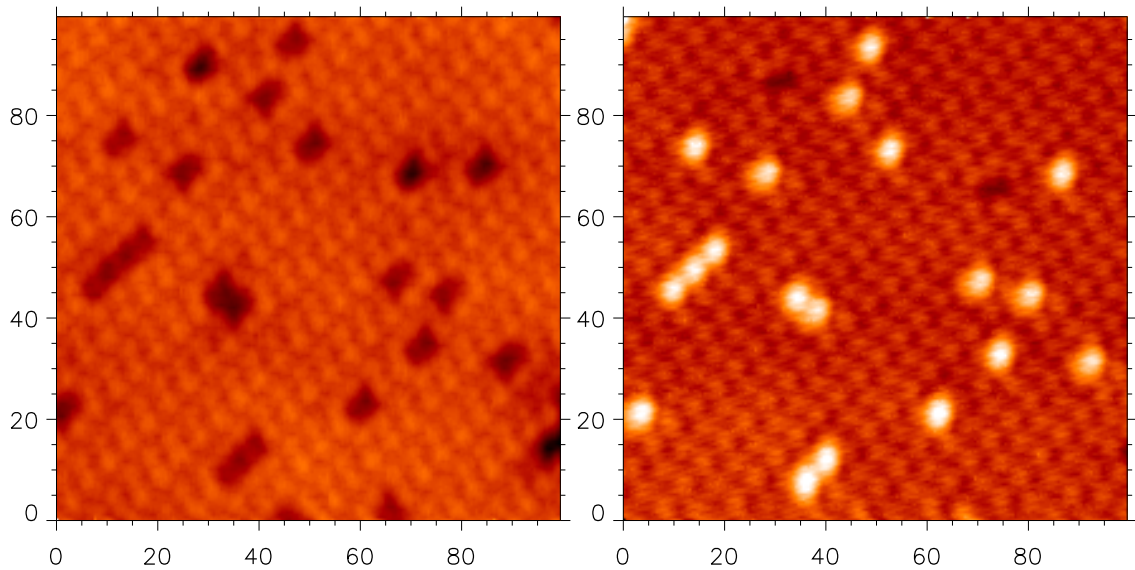


Abbildung 4.17: Hochaufgelöste STM-Bilder der Si(103)(1×1)-In Struktur. Das linke der beiden Bilder wurde bei  $U_B=1.41\text{V}$  und  $1.1\text{nA}$  aufgenommen, das rechte bei  $U_B=-1.71\text{V}$  und  $1.2\text{nA}$ . Auffällig ist die deutlich unterschiedliche Abbildung der Punktdefekte als Löcher bei den unbesetzten und als Erhebungen bei den besetzten Zuständen. Die Achsenbeschriftung ist in Ångström angegeben.

Löcher und in den besetzten Zuständen als Erhöhungen abgebildet. Zusätzlich sind in der Abbildung noch Punktdefekte zu sehen, die bei beiden Tunnelspannungen als Löcher zu sehen sind. Die Interpretation der charakteristischen Punktdefekte ist nicht ganz eindeutig. Sicher ist, daß an der Position der Punktdefekte keine Indium-Atome sitzen. Eine Erklärung der Abbildungen besteht darin, daß anstelle der In-Atome substitutionelle Si-Atome sitzen. Diese wären, im Gegensatz zu den  $sp^2$ -hybridisierten In-Atomen,  $sp^3$ -hybridisiert und hätten noch ein Elektron in einem Hybridorbital, welches aus der (103)-Ebene herausragt. Die Abbildung als Loch in den unbesetzten Zuständen deutet darauf hin, daß an dieser Position keine unbesetzten Zustände in der Nähe des Fermi-Niveaus vorhanden sind, so daß das Orbital vollständig besetzt sein muß. Dieses kann durch einen Ladungstransfer geschehen sein. Diese Interpretation deckt sich mit der festen Position der Punktdefekte bei unterschiedlicher Polarität der Probenspannung. Wie bereits erwähnt ist die Si-Gitterkonstante deutlich kleiner, als die des Germaniums, so daß zu erwarten ist, daß die Indiumatome, die auf der Ge(103)-Fläche gut auf die Adsorptionsplätze paßen, für die Si(103)-Fläche etwas "zu groß" sind, so daß eine kompressive Verspannung der Oberfläche auftritt. Diese Verspannung kann durch die Punktdefekte abgebaut werden.

Eine Erklärung der charakteristischen Punktdefekte, welche durch Löcher in den unbesetzten und Erhöhungen in den besetzten Zuständen abgebildet werden, durch ein einfaches Fehlen der Indium-Atome ist durch die Existenz der zweiten Sorte von Defekten, die sowohl in den besetzten als auch in den unbesetzten Zuständen als Löcher abgebildet werden, unwahrscheinlich. Vielmehr läßt sich diese zweite Sorte von Defekten durch das Fehlen eines Adsorbats erklären.



### 4.6.2 Al/Si(103)

Als Ausgangspunkt der Präparation wurde ebenfalls eine reine Si(103)-Probe, wie in Abschnitt 4.5.1 beschrieben, präpariert. Anschließend wurde unter RHEED-Beobachtung Al aufgedampft. Die Temperaturen wurden hierbei zwischen 400°C und 550°C variiert. Nach dem Aufdampfen von etwas mehr als 1ML entstand bei höheren Substrattemperaturen während des Aufdampfens ein scharfes (1×1)-RHEED-Bild. Die Probe wurde noch 5min bei etwa 530°C nachgetempert. Das LEED-Bild zeigte ein (1×1)-Muster mit scharfen Reflexen ohne Anzeichen von Facettenreflexen.

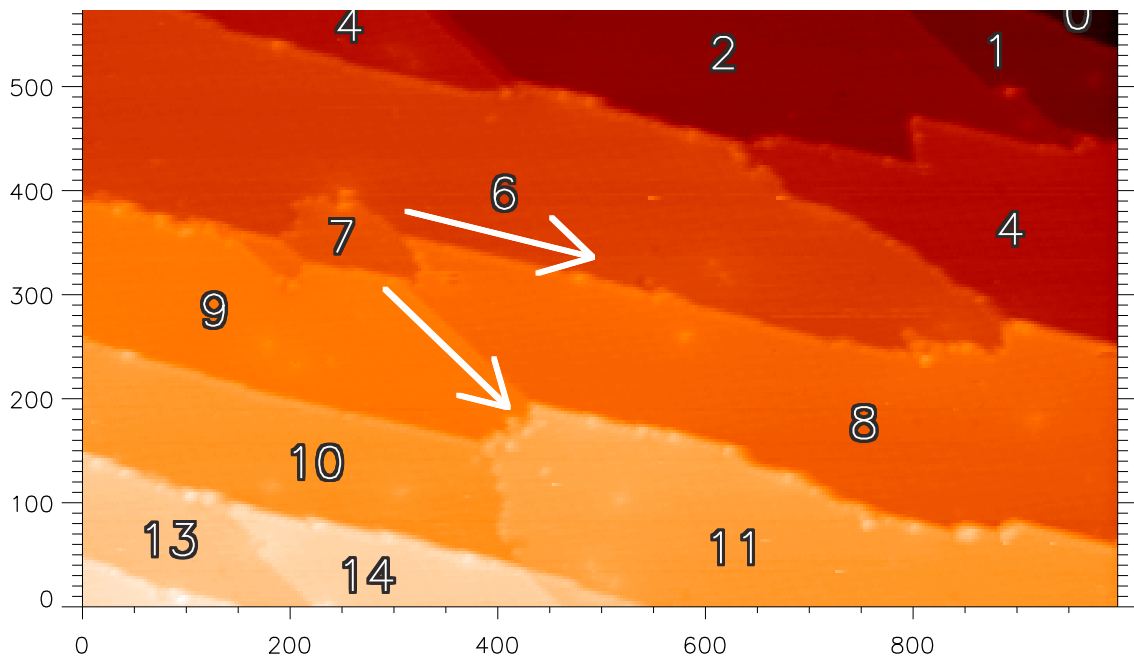


Abbildung 4.18: STM-Bild einer vollständig mit Al bedeckten Si(103)-Fläche. Die relative Höhe der einzelnen Terrassen ist in Einheiten eines Si(103)-Lagenabstandes angegeben. Die beiden eingezeichneten Pfeile geben die Vorzugsrichtungen des Verlaufes der Stufenkanten wieder. Der obere Pfeil zeigt in  $[32\bar{1}]$ - und der untere in  $[30\bar{1}]$ -Richtung. Das Bild wurde bei  $U_B = -2.09\text{V}$  und  $I_T = 1.21\text{nA}$  aufgenommen. Die Achsenbeschriftungen sind in Ångström angegeben.

In Abbildung 4.18 ist ein  $1000\text{Å} \times 600\text{Å}$  großes STM-Bild der Al-bedeckten Si(103)-Fläche dargestellt. Auch diese Oberfläche zeigt relativ große ebene Terrassen, die eine (1×1)-Struktur aufweisen. Die relative Höhe der einzelnen Terrassen in Bezug auf die niedrigste im Bild abgebildete Terrasse ist in Einheiten des Si(103)-Lagenabstandes ( $0.86\text{Å}$ ) eingezeichnet. Die Stufenkanten haben eindeutig zwei Vorzugsrichtungen, die durch Pfeile in der Abbildung markiert sind. Der obere der beiden Pfeile zeigt in  $[32\bar{1}]$ - und der untere in  $[30\bar{1}]$ -Richtung. Die Stufenkanten entlang der  $[32\bar{1}]$ -Richtung sind wesentlich länger und begrenzen mehrheitlich Mehrfachstufen, während die kürzeren Stufenkanten entlang der  $[30\bar{1}]$ -Richtung zum größten Teil Einfachstufen begrenzen. Auffällig ist noch das nahezu vollständige Fehlen charakteristischer Punktdefekte, wie sie bei der Si(103)(1×1)-In-Fläche gefunden wurden.

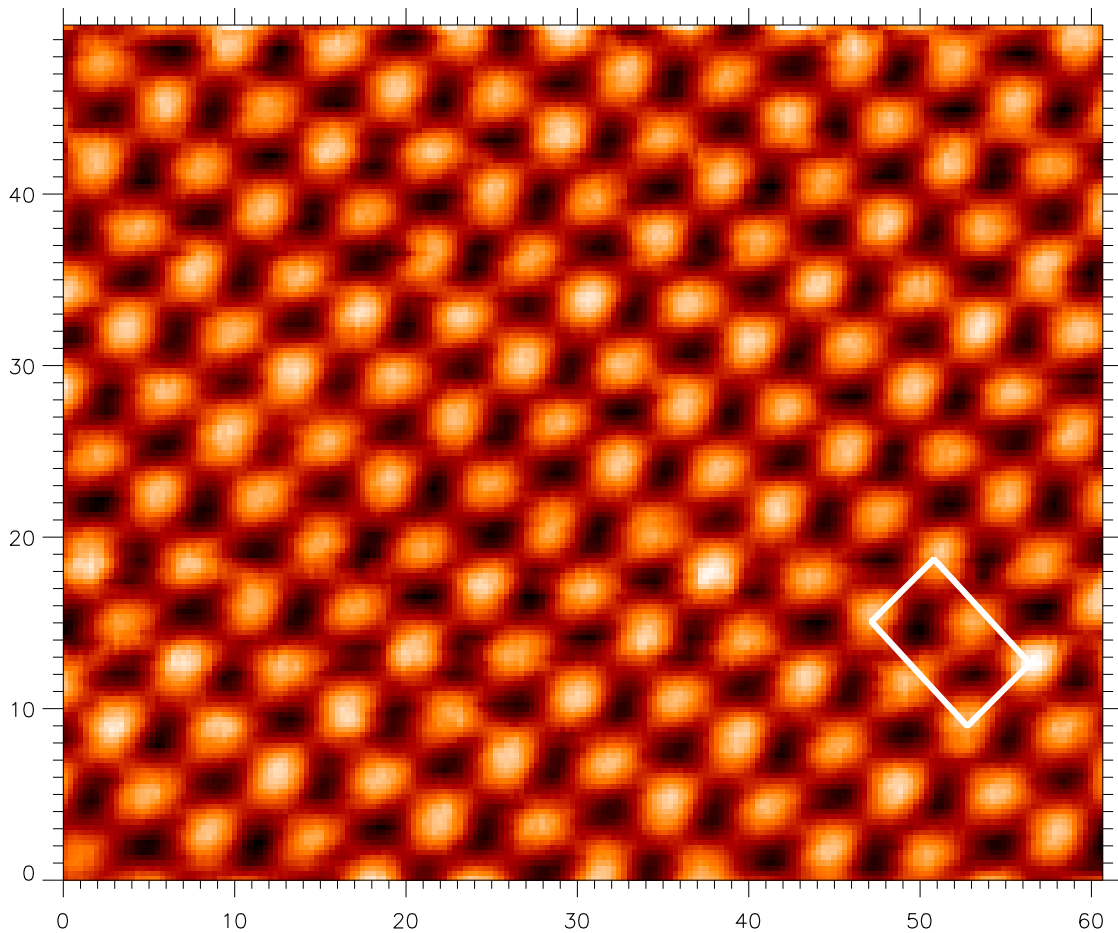


Abbildung 4.19: Hochaufgelöstes STM-Bild der Si(103)(1×1)-Al Struktur. Das Bild wurde bei  $U_B = -1.93\text{V}$  und  $1.22\text{nA}$  aufgenommen. In der rechten unteren Ecke des Bildes ist eine (1×1)-Einheitszelle eingezeichnet. Die Achsenbeschriftung ist in Ångström angegeben.

Die (1×1)-Struktur auf den einzelnen Terrassen wird in dem  $61\text{Å} \times 50\text{Å}$  großen hochaufgelösten STM-Bild in Abbildung 4.19 deutlich. Die Struktur der Einheitszelle läßt sich direkt mit der Ge(103)(1×1)-In Struktur (Abbildung 4.13) vergleichen, so daß auch für die Si(103)(1×1)-Al Struktur das in Abbildung 4.14 gezeigte Strukturmodell angenommen wird.

### 4.6.3 Ga/Si(103)

Für die Präparation der Ga-bedeckten Si(103)-Fläche wurde eine reine Si(103)-Probe nach dem in Abschnitt 4.5.1 beschriebenen Verfahren hergestellt. Auf diese wurde unter RHEED-Beobachtung Ga aufgedampft. Bei Temperaturen von etwa  $440^\circ\text{C}$  entstand nach dem Aufdampfen von etwas mehr als 1ML ein scharfes (1×1)-RHEED-Bild. Das LEED-Bild zeigte ein (1×1)-Muster mit scharfen Reflexen ohne Anzeichen von Facettenreflexen. Ein Nachtempern der Probe war nicht notwendig.

In Abbildung 4.20 ist ein  $1000\text{Å} \times 600\text{Å}$  großes STM-Bild der Ga-bedeckten Si(103)-

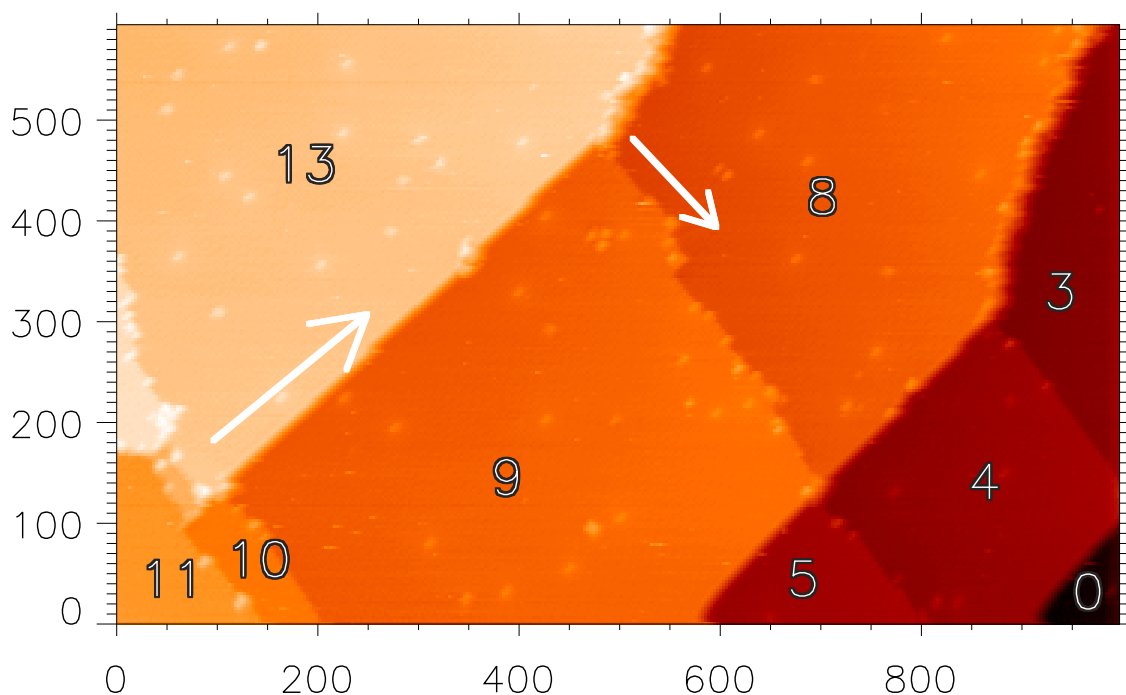


Abbildung 4.20: STM-Bild einer vollständig mit Ga bedeckten Si(103)-Fläche. Die relative Höhe der einzelnen Terrassen ist in Einheiten eines Si(103)-Lagenabstandes angegeben. Die beiden eingezeichneten Pfeile geben die Vorzugsrichtungen des Verlaufes der Stufenkanten wieder. Der linke Pfeil zeigt in  $[010]$ - und der rechte in  $[30\bar{1}]$ -Richtung. Das Bild wurde bei  $U_B = -2.76\text{V}$  und  $I_T = 1.45\text{nA}$  aufgenommen. Die Achsenbeschriftungen sind in Ångström angegeben.

Fläche dargestellt. Die relative Höhe der einzelnen Terrassen in Bezug auf die niedrigste im Bild abgebildete Terrasse ist in Einheiten des Si(103)-Lagenabstandes ( $0.86\text{Å}$ ) eingezeichnet. Die Stufenkanten haben auch hier zwei Vorzugsrichtungen, die durch Pfeile in der Abbildung markiert sind. Der linke der beiden Pfeile zeigt in  $[010]$ - und der rechte in  $[30\bar{1}]$ -Richtung. Die Stufenkanten entlang der  $[010]$ -Richtung sind länger und begrenzen mehrheitlich Mehrfachstufen, während die kürzeren Stufenkanten entlang der  $[30\bar{1}]$ -Richtung in dieser Abbildung ausschließlich Einfachstufen begrenzen. Auch auf dieser Oberfläche treten im Gegensatz zur In-bedeckten Si(103)-Fläche kaum Punktdefekte auf. Die hier auftretenden Punktdefekte zeigen nicht das charakteristische Verhalten beim Wechsel der Proben Spannungspolarität, welches die Punktdefekte beim In zeigen.

In Abbildung 4.21 ist ein  $57\text{Å} \times 45\text{Å}$  großes hochaufgelöstes Bild der  $(1 \times 1)$ -Struktur auf den Terrassen zu sehen. In der Mitte des Bildes wurde während der Messung die Polarität der Proben Spannung gewechselt, so daß in dem unteren Teil des Bildes die besetzten und in dem oberen Teil die unbesetzten Zustände der Probe abgebildet werden. Zur Verdeutlichung der Positionen der Erhöhungen in der Abbildung der besetzten und der unbesetzten Zustände wurde dem Bild ein Gitter überlagert, dessen Maschen eine  $(1 \times 1)$ -Einheitszelle bilden. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Hälfte der Erhöhungen in dem oberen Teil des Bildes exakt auf den Gitterpunkten liegen,

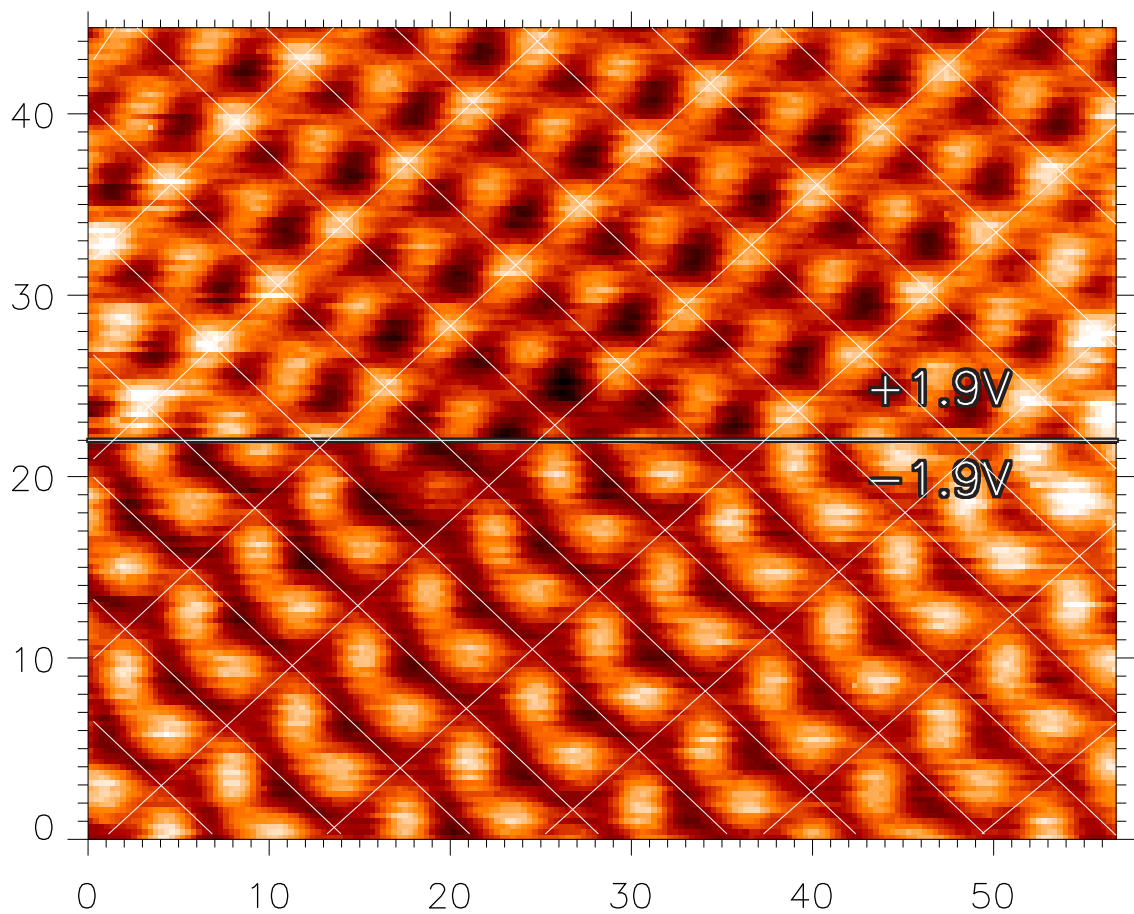


Abbildung 4.21: Hochaufgelöstes STM-Bild der Si(103)(1×1)-Ga Struktur. In der Mitte des Bildes wurde während der Messung die Probenspannung  $U_B$  von -1.9V auf +1.9V geändert, so daß unterhalb der Linie die besetzten und oberhalb der Linie die unbesetzten Zustände abgebildet werden. Der Tunnelstrom  $I_T$  wurde bei 1.5nA gehalten. Das Gitter verdeutlicht die (1×1)-Einheitszelle. Die Achsenbeschriftung ist in Ångström angegeben.

während die Erhöhungen im unteren Teil sämtlich innerhalb der Maschen liegen. Die Maxima in dem oberen Teil des Bildes sind rund, während die des unteren Teiles eine ovale Form zeigen. Die Ähnlichkeit mit Abbildung 4.13 ist sehr groß, sämtliche dort beschriebenen Eigenschaften des Bildes finden sich auch hier wieder. Somit wird auch hier das selbe Strukturmodell verwendet.

#### 4.6.4 Bi/Si(103)

Die Präparation einer ebenen Bi-bedeckten Si(103)-Oberfläche mit (1×1)-Struktur bedingt eine besondere Vorgehensweise in der Präparation. Zunächst wurde wiederum eine reine Si(103)-Fläche präpariert. Anschließendes Aufdampfen von Bi bei Temperaturen von 400°C bis 640°C führte jeweils zu sehr rauhen unvollständig rekonstruierten Oberflächen. Durch RHEED-Beobachtung der Probe während des Bedampfens wurde festgestellt, daß bei Temperaturen über 580°C die Desorption überwiegt. Um der

Probe einerseits genügend Energie zum Ausbilden ebener Terrassen und andererseits genügend Bi zur Ausbildung der  $(1 \times 1)$ -Struktur zur Verfügung zu stellen, wurde bei einer Temperatur von  $600^\circ\text{C}$  begonnen, Bi aufzudampfen. Die Probentemperatur wurde während des Bedampfens langsam abgesenkt. Bei etwa  $540^\circ\text{C}$  erschienen die für die  $(1 \times 1)$ -Struktur typischen Reflexe im RHEED-Bild. Das Aufdampfen wurde fortgesetzt, bis die Reflexe ihre maximale Intensität erreichten. Anschließend wurde die Probe noch für 5min bei  $500^\circ\text{C}$  nachgetempert. Das LEED-Bild der so präparierten Probe war mit denen der durch Gruppe III-Elemente erzeugten  $(1 \times 1)$ -Strukturen in der Schärfe der Reflexe vergleichbar.

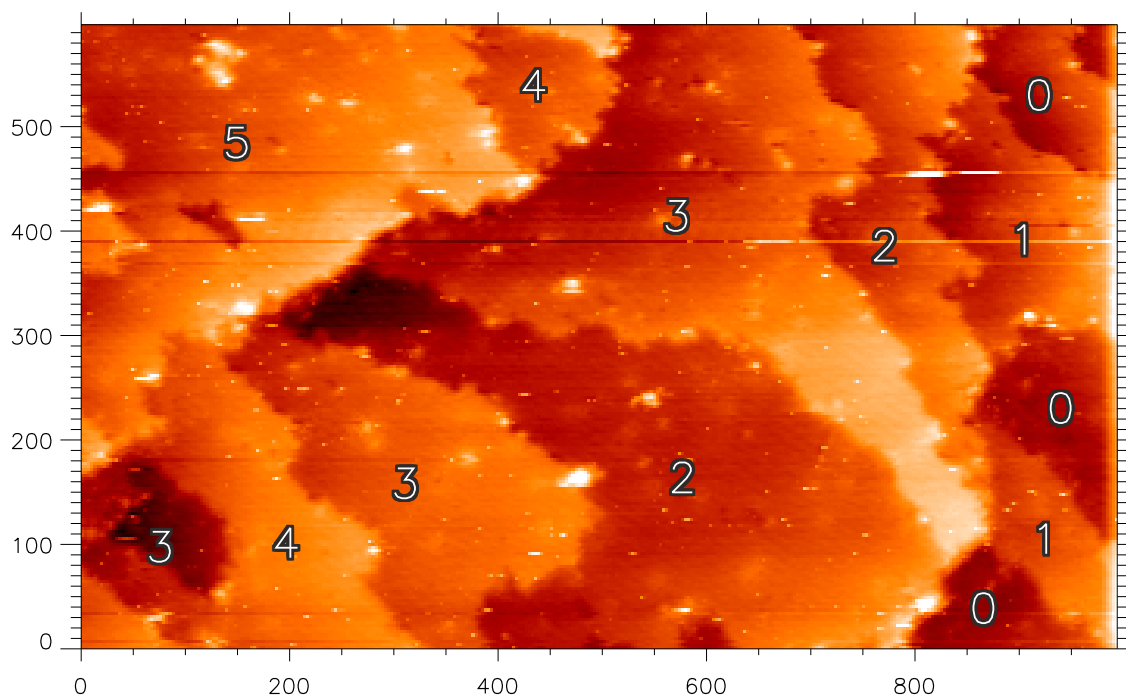


Abbildung 4.22: STM-Bild einer vollständig mit Bi bedeckten Si(103)-Fläche. Die relative Höhe der einzelnen Terrassen ist in Einheiten eines Si(103)-Lagenabstandes angegeben. Die Terrassen sind sehr unregelmäßig und es treten keine Vorzugsrichtungen der Stufenkanten auf. Nahezu alle Terrassen sind durch Einfachstufen getrennt. Das Bild wurde bei  $U_B=2.08\text{V}$  und  $I_T=0.49\text{nA}$  aufgenommen. Die Achsenbeschriftungen sind in Ångström angegeben.

Ein  $1000\text{Å} \times 600\text{Å}$  großes STM-Bild der Bi-bedeckten Si(103)-Fläche ist in Abbildung 4.22 gezeigt. In der Abbildung sind einige unterschiedlich große Terrassen zu sehen. Diese Terrassen werden durch rauhe Stufenkanten begrenzt, die keinerlei Vorzugsrichtung zeigen. Die relative Höhe der Terrassen ist auch hier in Einheiten des Si(103)-Lagenabstandes angegeben. Es ist zu erkennen, daß fast ausschließlich Einzelstufen auftreten. An einigen der Stufenkanten sind relativ hoch abgebildete Defekte zu sehen. Diese könnten als Pinning-Center dienen, die eine Ausrichtung der Stufenkanten oder ein Zusammenwachsen der einzelnen Terrassen verhindern.

Abbildung 4.23 zeigt ein  $95\text{Å} \times 75\text{Å}$  großes STM-Bild der  $(1 \times 1)$ -Struktur von Bi auf Si(103). Das Bild wurde bei negativer Probenspannung aufgenommen, so daß die

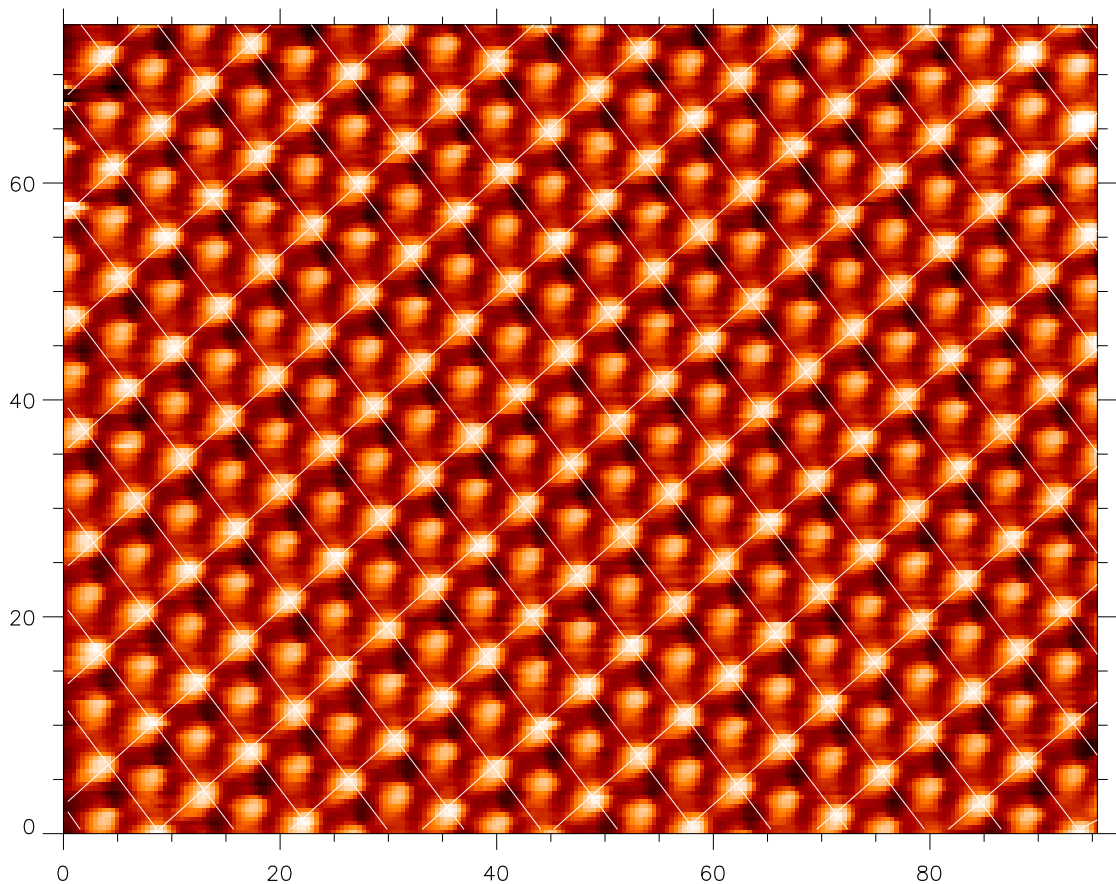


Abbildung 4.23: Hochaufgelöstes STM-Bild der Si(103)(1×1)-Bi-Struktur. Das Bild wurde bei  $U_B = -1.39\text{V}$  und  $1.65\text{nA}$  aufgenommen. Der Abbildung wurde ein Gitter überlagert, dessen Maschen jeweils eine (1×1)-Einheitszelle darstellen. Die Abbildung der besetzten Zustände auf dieser Oberfläche ist mit der Abbildung der unbesetzten Zustände der Gruppe III auf Si/Ge(103)-Proben vergleichbar. Die Achsenbeschriftung ist in Ångström angegeben.

besetzten Zustände der Probe abgebildet sind. Dem Bild ist ein Gitter überlagert, wobei die Maschen des Gitters die Einheitszelle der Si(103)(1×1)-Bi Struktur darstellen. Die Abbildung ist direkt mit der Abbildung der unbesetzten Zustände der (1×1)-Strukturen die durch Gruppe III-Elemente auf der Si(103)- und Ge(103)-Fläche erzeugt werden zu vergleichen (vergleiche Abbildung 4.13). Das deutet darauf hin, daß auch hier dasselbe Strukturmodell verwendet werden kann. Während bei den Gruppe III-Elementen eine Konfiguration angestrebt wird, bei der eine  $sp^2$ -Hybridisierung vorliegt und sich drei Bindungen in einer Ebene ausbilden, wobei ein leeres  $p_z$ -Orbital übrig bleibt, bilden die Gruppe V-Elemente bevorzugt drei Bindungen aus, die orthogonal zueinander stehen. Die beiden restlichen Valenzelektronen befinden sich in einem gefüllten "lone pair"-Orbital. Dieses wird in der Abbildung der besetzten Zustände direkt an der Position der Gruppe V-Atome abgebildet.

Abbildung 4.24 zeigt ein  $260\text{Å} \times 200\text{Å}$  großes STM-Bild eines Bereiches der Bi-bedeckten Si(103)-Fläche mit einer hohen Dichte von Stufen. Das Bild wurde bei

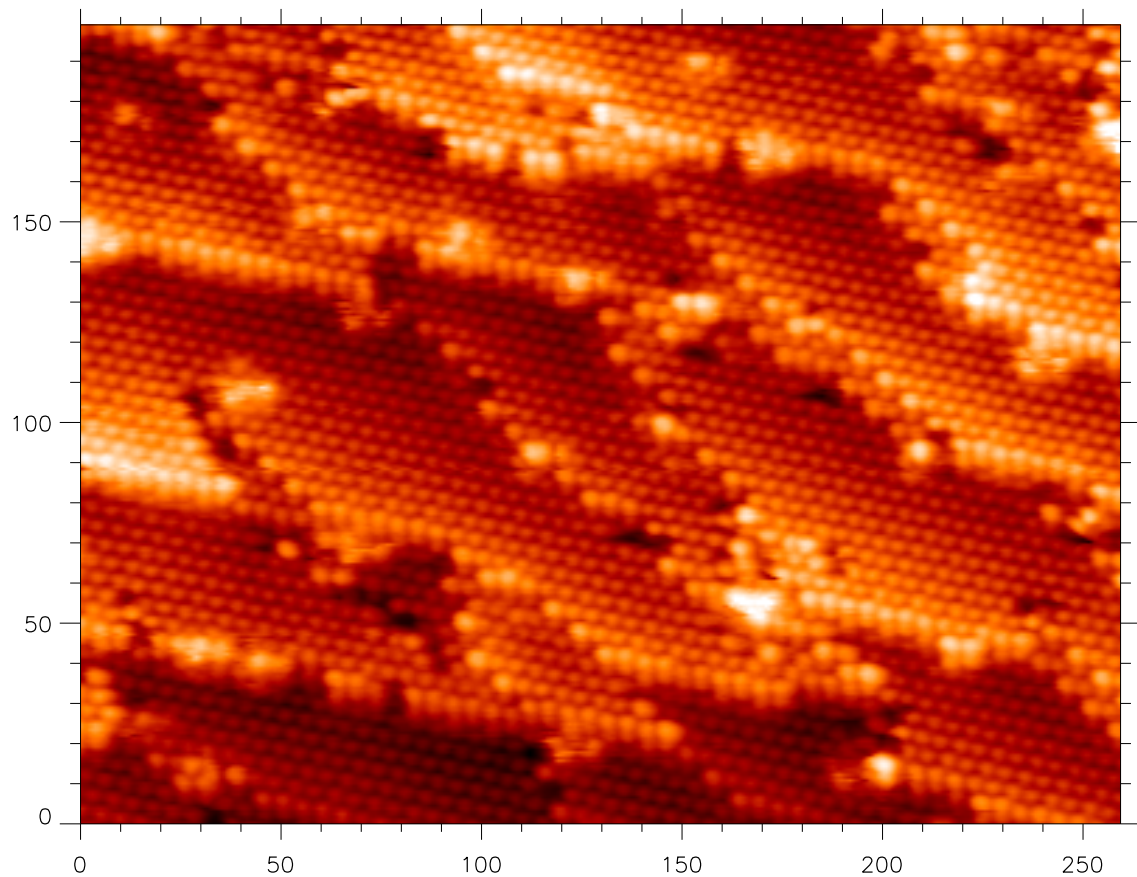


Abbildung 4.24: STM-Bild der Si(103)(1×1)-Bi-Struktur. Die Aufnahme des Bildes erfolgte bei  $U_B = -1.33\text{V}$  und  $I_T = 1.22\text{nA}$ . In dieser Abbildung ist neben der (1×1)-Struktur der Terrassen auch die atomare Struktur der Stufenkanten deutlich zu erkennen. Die Achsenbeschriftung ist in Ångström angegeben.

negativer Probenspannung aufgenommen, zeigt also die besetzten Zustände der Probe und damit die Position der Bi-Atome. Im Gegensatz zu dem Übersichtsbild, welches zeigte, daß die Stufenkanten auf großer Skala keine Vorzugsrichtung zeigen, ist in dieser Abbildung zu erkennen, daß auf kleiner Skala dennoch bevorzugte Ausrichtungen der Stufenkanten existieren. Die Stufenkanten in dieser Abbildung verlaufen mehrheitlich in  $[32\bar{1}]$ - und in  $[30\bar{1}]$ -Richtung. Da das Bild auch an den Stufenkanten atomar aufgelöst ist, lassen sich die einzelnen Richtungen exakt feststellen. Die in  $[32\bar{1}]$ -Richtung verlaufenden Stufenkanten verlaufen genau entlang der Diagonalen durch die (1×1)-Einheitszelle. Die Stufenkanten sind lang und gerade und begrenzen Mehrfachstufen. Die Stufenkanten in  $[30\bar{1}]$ -Richtung hingegen begrenzen nur Einfachstufen. Überall dort wo ein doppelter Stufenabstand zwischen zwei benachbarten Terrassen besteht und eine Stufenkante parallel zur  $[30\bar{1}]$ -Richtung verläuft, ist stets eine kleine ein bis zwei Atome breite Zwischenterrasse entstanden. Dies deutet darauf hin, daß Einfachstufen in  $[30\bar{1}]$ -Richtung energetisch besonders günstig sind. Die Stufen sind ein Bestandteil des Strukturmodells der Ge(103)(4×1)-Rekonstruktion (vergleiche Abbildung 4.10).

Ein Vergleich der Vorzugsrichtungen der Stufenkanten mit den anderen hier vorge-

stellten Systemen zeigt eine deutliche Übereinstimmung. Die bei dem System Si(103)-(1×1)-In aufgetretenen Stufenkanten entlang der  $[\overline{321}]$ -Richtung verlaufen entlang einer Diagonalen durch die (1×1)-Einheitszelle. Diese Stufenkanten sind somit von der Struktur her äquivalent zu denen, die in  $[3\overline{21}]$ -Richtung verlaufen, da diese Richtung der anderen Diagonale durch die Einheitszelle entspricht.

## 4.7 Diskussion: III/V auf Ge/Si(103)

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Adsorptionsexperimente auf den hochindizierten (103)-Flächen von Germanium und Silizium zusammengefaßt und es werden Schlußfolgerungen aus den Ergebnissen gezogen, die einen Hinweis auf die Stabilität von hochindizierten Oberflächen geben.

Zunächst haben die Experimente gezeigt, daß die reine Ge(103)-Fläche stabil und eben rekonstruiert ist. Sie zeigt eine (4×1)-Rekonstruktion, deren Strukturmodell durch eine periodische Abfolge von zwei unterschiedlich hohen Terrassen, die abwechselnd von einer auf- und einer absteigenden Ge(103)-Doppellagenstufe getrennt sind, bestimmt wird. Sowohl auf der oberen als auch auf der unteren Terrasse existieren Ge-Atome, die jeweils zu drei Ge-Atomen der ideal terminierten Ge(103)-Fläche binden [51]. Gai *et al.* haben diese Fläche untersucht und fanden ebenfalls eine (4×1)-Rekonstruktion. Sie stellten anhand ihrer STM-Untersuchungen ein anderes Strukturmodell auf. Dieses beinhaltet ebenfalls eine Abfolge von zwei Terrassen, die Rekonstruktion auf den Terrassen unterscheidet sich jedoch erheblich. Die periodische Abfolge der auf- und abwärts führenden Stufen entspricht einer periodischen Abfolge von (216)- und  $(2\overline{1}6)$ -Facetten. Gai *et al.* interpretieren die {216}-Facetten als gestufte {113}-Flächen und übertragen das Strukturmodell der (113)-Oberfläche so auf diese Rekonstruktion [49]. Ein Vergleich ihres Strukturmodelles mit SXRD-Daten [58] zeigt, daß sich die Daten durch dieses Modell nicht wiedergeben lassen, es also nicht richtig ist.

Die Si(103)-Fläche hingegen zeigt keine atomar ebene Rekonstruktion. Es entstehen vielmehr kleine facettierte Bereiche und die Oberfläche weist eine Korrugation von etwa 10Å auf. Ji *et al.* haben die Si(103)-Oberfläche mit LEED untersucht, konnten jedoch keine Facetten beobachten [52]. Ihre Schlußfolgerung, die Si(103)-Oberfläche sei eben und bestehe aus großen Terrassen, die nur anhand von LEED-Bildern aufgestellt wurde bei denen sogar eine starke Energieabhängigkeit der Reflexe beobachtet wurde, ist nicht nachzuvollziehen. Eine starke Energieabhängigkeit der Reflexe deutet vielmehr auf eine rauhe Oberfläche hin. Ein kritischer Parameter bei der Präparation der Si(103)-Proben ist die langsame Abkühlrate, so daß hier eventuell ein Grund für das Fehlen von Facetten bei Ji *et al.* liegt. Somit liegen keine Hinweise vor, daß die Si(103)-Fläche eben und rekonstruiert ist.

Durch Indium wird auf der Ge(103)-Oberfläche eine ebene (1×1)-Struktur erzeugt. Das Strukturmodell besteht aus einer idealen Ge(103)-Fläche, auf der sämtliche freien Bindungen durch dreifach gebundene In-Atome abgesättigt werden [55]. Demgegenüber steht ein Strukturmodell von Gai *et al.*, in dem jedes zweite In-Atome in der obersten Lage durch ein Ge-Atom ersetzt wird [45]. Eine kürzlich durchgeführte



SXRD-Messung konnte jedoch eindeutig die Richtigkeit des Modells aus Abbildung 4.14 belegen [57].

Experimente mit Al-, Ga- und Sb-Adsorption auf der Ge(103)-Oberfläche zeigen, daß die Elemente keine ebenen Flächen mit  $(1 \times 1)$ -Struktur erzeugen. Vielmehr zerfällt die Ge(103)-Fläche in Facetten und zwar in  $\{105\}$  bei Al [52], in  $\{104\}$  bei Ga [52] und  $\{113\}$  bei Sb [53]. Eine Adsorption von Bi auf der Ge(103)-Fläche wurde bisher noch nicht durchgeführt.

Die Si(103)-Fläche wird durch Adsorption von In, Al, Ga und Bi jeweils eben, und es entsteht eine  $(1 \times 1)$ -Struktur. Anhand von LEED- und STM-Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß sowohl für die Gruppe III-Elemente Al, Ga und In [59] als auch für das Gruppe V-Element Bi [60] dasselbe Strukturmodell gilt, wie für die Ge(103) $(1 \times 1)$ -In Struktur. Ji *et al.* bestätigen mit ihren unabhängig durchgeführten LEED-Messungen die Existenz der durch Al, Ga und In induzierten  $(1 \times 1)$ -Strukturen [61]. Experimente mit Sb-Adsorption auf der Si(103)-Oberfläche zeigen, daß sich hierdurch die Si(103)-Oberfläche nicht stabilisieren läßt, sondern rauh bleibt und sich keine ebene  $(1 \times 1)$ -Struktur ausbildet.

Diese Ergebnisse werfen die Frage auf, ob das Rekonstruktionsverhalten anhand einfacher Modellüberlegungen erklärt werden kann und dadurch ein tieferes Verständnis der treibenden Kräfte der Rekonstruktion gewonnen werden kann. Durch Totalenergierechnungen ließen sich die Energien der Rekonstruktionen der verschiedenen Adsorbate auf den (103)-Oberflächen sicherlich berechnen. Totalenergierechnungen sind jedoch sehr aufwendig und anhand des Ergebnisses ist zwar der energetisch günstigste Zustand zu erkennen, die Ursache, warum dieser Zustand so günstig ist, geht jedoch häufig in den komplizierten Rechnungen verloren.

Gerald Falkenberg hat in seiner Doktorarbeit [4] die Stabilität anhand einfacher geometrischer Betrachtungen untersucht. Abbildung 4.25 zeigt die Geometrie des Adsorptionsplatzes auf der ideal terminierten (103)-Fläche von Si und Ge. Er hat die Geometrie des Adsorptionsplatzes mit den kovalenten Radien der einzelnen Adsorbataatome in Verbindung gebracht und findet damit Hinweise auf die Schwächung der Bindung bei den Elementen Al und Ga, deren kleiner kovalenter Radius die Ausbildung von drei Bindungen auf Ge(103) erschwert. Bei Bi und Sb betrachtet er die Bindungswinkel, die bei Sb auf den (103)-Flächen von Silizium und Germanium stärker von dem angestrebten Winkel abweichen, als bei Bi. Anschließend stellt er fest, daß die Aussagekraft dieser Betrachtungen naturgemäß sehr beschränkt ist.

Die Tatsache, daß schon einfache geometrische Betrachtungen qualitativ richtige Tendenzen angeben, deutet darauf hin, daß der Unterschied in der Stabilität der  $(1 \times 1)$ -Struktur bei den unterschiedlichen Adsorbaten auf Ge(103) und Si(103) weniger durch elektronische als vielmehr durch geometrische Eigenschaften bedingt ist. Das bedeutet, daß der Anteil der elastischen Energie, der durch die Verspannungen des Adsorbat-Substratsystems bedingt wird, den vermutlich entscheidenden Anteil an der freien Oberflächenenergie, die für die Stabilität einer Rekonstruktion von entscheidender Bedeutung ist, beiträgt.

Keating hat 1966 ein Modell zur Berechnung der elastischen Energie von kovalent gebundenen Kristallen anhand der Atompositionen entwickelt [62] (siehe Anhang D). Pedersen erweiterte dieses Modell und zeigte, daß es sich auch auf Oberflächen von Si-

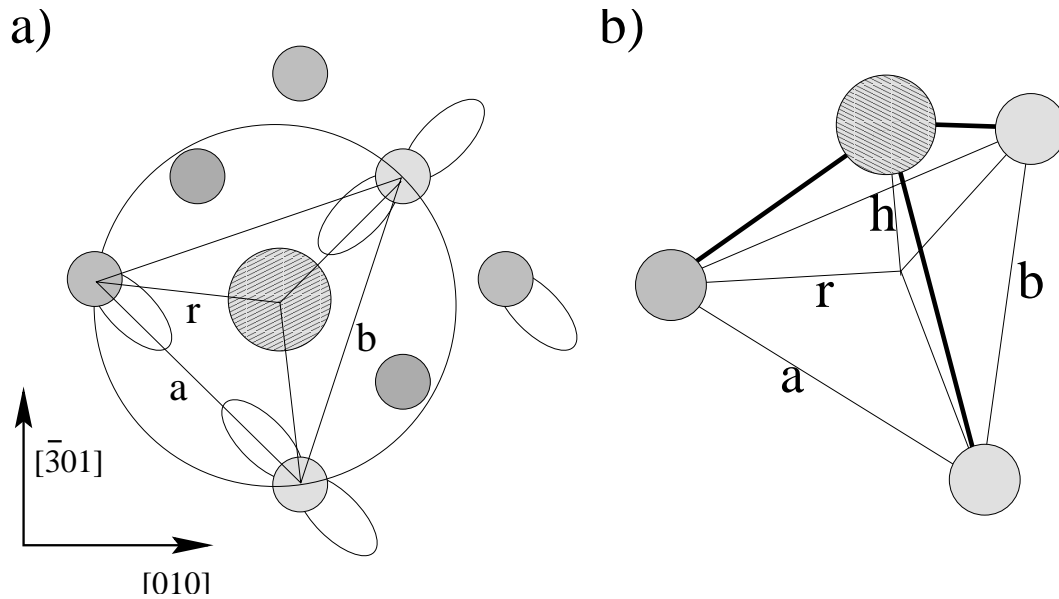


Abbildung 4.25: Darstellung der Geometrie des Adsorptionsplatzes für Gruppe III/V-Elemente auf der (103)-Fläche. In a) ist die ebene Geometrie gezeigt (nach [4]). Der Kreis mit Radius  $r$  stellt den Umkreis um das Dreieck dar, welches sich aus der Verbindung der Mittelpunkte der Atompositionen der Oberflächenatome mit freien Bindungen ergibt. In b) ist eine dreidimensionale Darstellung der Bindungsgeometrie gezeigt. Die Bindungen sind durch die dickeren Linien dargestellt.

und Ge-Kristallen und auf Metalladsorbate der IV. Hauptgruppe (Pb, Sn) auf diesen Oberflächen anwenden läßt [63, 64]. Oliver Bunk konnte im Rahmen seiner Arbeit [1] zeigen, daß das Modell durch eine kleine Erweiterung sogar für Adsorbatatome der III. und V. Hauptgruppe verwendbar ist.

Mit Hilfe des von Oliver Bunk geschriebenen SXRD-Datenauswerteprogrammes "fit" wurden die Keating-Energien der theoretischen (1×1)-Strukturen verschiedener Adsorbate auf den Germanium und Silizium (103)-Flächen berechnet. Da nicht für alle Adsorbate verläßliche Keating-Parameter vorliegen (siehe Anhang D), wurden empirisch gewonnene Näherungswerte verwendet. Der absolute Wert der Keating-Energie hat somit zwar nur eine sehr geringe Aussagekraft, die einzelnen Werte sind jedoch gut miteinander vergleichbar. Für die Berechnung der Keating-Energien wurde jeweils eine Einheitszelle periodisch fortgesetzt. Es wurden acht Substratschichten verwendet, von denen fünf während der Minimierung der Keating-Energie zur Relaxation freigegeben wurden. Für alle Systeme, bis auf die Tests des Strukturmodelles von Gai *et al.*, wurde während der Minimierung der Keating-Energie die Gleitspiegelsymmetrie des Systems erhalten.

In Tabelle 4.1 sind die einzelnen untersuchten Adsorbat-Substrat-Systeme mit den errechneten Keating-Energien aufgelistet. Die Systeme sind nach steigender Keating-Energie sortiert. Die Tabelle läßt sich in mehrere Bereiche unterteilen. Die Systeme In/Ge(103), Bi/Si(103) und In/Si(103) haben deutlich die niedrigsten Keating-Energien. Diese Systeme sind, wie die Experimente gezeigt haben stabil. Das System Bi/Ge(103) wurde bislang noch nicht untersucht, die niedrige Keating-Energie deutet

Substrat	Adsorbat	$r_{\text{cov.}} [\text{\AA}]$	$E_{\text{Keat}}$	Oberfläche
Ge(103)	In	1.44	1.1	eben, (1×1)
Si(103)	Bi	1.46	1.2	eben, (1×1)
Si(103)	In	1.44	1.2	eben, (1×1)
Ge(103)	Bi	1.46	1.4	???
Si(103)	In/Si	1.44/1.18	1.5	Strukturmodell Gai
Si(103)	Bi/Si	1.46/1.18	1.6	Strukturmodell Gai
Si(103)	Al	1.26	1.6	eben, (1×1)
Si(103)	Ga	1.26	1.6	eben, (1×1)
Ge(103)	Al	1.26	1.6	facettiert, {105}
Ge(103)	Ga	1.26	1.6	facettiert, {104}
Si(103)	Sb	1.36	1.6	rauh
Ge(103)	Ge	1.23	1.7	(4×1)
Ge(103)	Si	1.18	1.7	rauh
Ge(103)	Sb	1.36	1.8	facettiert, {113}
Si(103)	Si	1.18	2.0	rauh, nanofacettiert
Si(103)	Ge	1.23	2.1	rauh

Tabelle 4.1: Ergebnis der Berechnung der Keating-Energie für die Adsorption verschiedener Elemente auf Ge(103) und Si(103). Die Systeme sind nach aufsteigender Keating-Energie geordnet.

jedoch an, daß auch hier eine (1×1)-Struktur vorliegen könnte. Eine abschließende experimentelle Untersuchung dieses Systems ist geplant und stellt einen guten Test für die Aussagekraft der Keating-Untersuchungen dar. Die Systeme In/Si und Bi/Si auf Si(103) entsprechen dem Strukturmodell, welches Gai *et al.* für die Adsorption von Gruppe III/V-Elementen auf Si(103) vorschlagen. Hierbei ist jedes zweite Atom in der obersten Lage ein Si-Atom. Es ist zu erkennen, daß die Keating-Energie für dieses Strukturmodell deutlich höher liegt als für das Modell mit 1ML Adsorbatatomen. Hierbei ist noch zu berücksichtigen, daß bei der Minimierung der Keating-Energie bei diesem Modell keine Gleitspiegelsymmetrie angenommen wurde, so daß doppelt so viele freie Parameter zur Anpassung vorlagen. Über die Systeme Al/Ga auf Si/Ge(103) kann anhand der Keating-Energie alleine keine Aussage getroffen werden. Da beide Elemente denselben kovalenten Radius haben und beide bevorzugt tetragonal ebene Bindungen eingehen, besteht bei Keating-Rechnungen kein Unterschied zwischen ihnen. Der experimentelle Befund, daß beide Elemente auf Si(103) eine (1×1)-Struktur erzeugen, auf Ge(103) jedoch zur Facettierung der (103)-Fläche führen zeigt, daß auch ein alleiniges Betrachten der Keating-Energie nicht ausreicht, um eine eindeutige Aussage über die Stabilität der Rekonstruktion zu erhalten. Eine nähere Betrachtung der Ergebnisse der Keating-Rechnungen zeigt, daß die Abweichungen der Bindungslängen und Bindungswinkel auf Ge(103) bei den Bindungen der Adsorbatatome an die oberste Substratlage wesentlich größer sind, als bei Si(103). Bei Si(103) tragen die unteren Substratlagen stärker zur Keating-Energie bei, sind also wesentlich verspannter, als beim Germanium. Im nächsten Bereich der Tabelle ist die Situation wieder eindeutig. Das

System Sb/Ge(103) hat eine erkennbar höhere Keating-Energie und bildet auch keine  $(1 \times 1)$ -Struktur aus. Interessant sind auch die Keating-Energien der Systeme Ge/Si auf Ge/Si(103). Bei diesen Systemen wurden die Si- und Ge-Atome als Adatome anstelle der Gruppe III- und Gruppe V-Elemente auf die Adsorptionsplätze der (103)-Fläche gesetzt. Das System Ge auf Ge(103) zeigt die geringste Keating-Energie. Es entsteht zwar nicht die  $(1 \times 1)$ -Struktur der Gruppe III/V-Elemente, das Strukturmodell der Ge(103) $(4 \times 1)$ -Rekonstruktion (siehe Abbildung 4.10) besteht aber aus Ge-Adatomen, die auf den Adsorptionsplätzen der ideal terminierten Ge(103)-Fläche angelagert sind. Die zusätzliche Stufenstruktur des Strukturmodelles ermöglicht es dem System, einen Teil der durch die Adatome induzierten Verspannung abzubauen. Außerdem wäre eine einfache  $(1 \times 1)$ -Struktur mit Gruppe IV-Adsorbaten elektronisch ungünstig, da halbgefüllte freie Bindungen auftreten würden. Dieser Effekt kann durch Ladungstransfer, wie er bei der in Abschnitt 4.3.2 beschriebenen Interpretation der Adatome des Strukturmodelles als *rebonded* Volumenatome erwartet wird, vermindert werden. Si auf Si(103) hat eine wesentlich höhere Keating-Energie, so daß es nicht erstaunt, daß die Si(103)-Fläche keine ebene Rekonstruktion mit Si-Adatomen aufweist. Hinsichtlich einer Heteroepitaxie deutet die Keating-Energie darauf hin, daß das System Si auf Ge(103) vielversprechender ist, als das System Ge auf Si(103). Tatsächlich haben Gai *et al.* interessante Ergebnisse zur Heteroepitaxie veröffentlicht [65]. Eine nähere Untersuchung dieses Systems mit Variation der Wachstumsbedingungen und einer Untersuchung der Grenzschicht (zum Beispiel durch Röntgenbeugungsuntersuchungen) scheint vielversprechend zu sein.

In Abbildung 4.26 sind die Ergebnisse der Bestimmung der Position der Adsorbatatome anhand der Minimierung der Keating-Energie visualisiert. In a) ist die errechnete Position für ein In-Atom dargestellt. In b) ist die Position dargestellt, die ein In-Atom hätte, wenn es die gewünschten Bindungswinkel von  $120^\circ$  einnehmen könnte. Dies würde zu einer starken Verkürzung der Bindungslängen und einer deutlichen Abweichung der Bindungswinkel der Substratome von ihren optimalen Bindungswinkeln führen. Somit stellt die eingenommene Position in a) einen Kompromiß aus der Optimierung der Bindungslängen und -winkel dar. In c) ist ein Bi-Atom auf der sich aus den Keating-Rechnungen ergebenden Adsorbatatomposition dargestellt. Ein direkter Vergleich mit der in a) dargestellten Position des In-Atom zeigt die Ähnlichkeit der beiden Positionen. In d) ist die Position zu sehen, die sich bei Einhaltung der angestrebten Bindungswinkel von  $90^\circ$  für das Bi-Atom ergäbe. Es wird deutlich, daß der Kompromiß zwischen Einhaltung der Bindungslängen und -winkel das Bi-Atom zum Substrat hin verschoben hat. Diese Abbildungen betonen die Wichtigkeit der Höhe  $h$  des Adsorbatatoms über der Oberflächenebene (vergleiche Abbildung 4.25b). Das Indiumatom drängt näher zum Substrat hin und erzeugt damit eine Druckspannung auf die Substratome. Das Wismutatome hingegen drängt vom Substrat weg und erzeugt somit eine Zugspannung in der Substratoberfläche. Der Abbau der durch die Indium-Atome erzeugten Druckspannung könnte eine Erklärung für das Auftreten der Punktdefekte im System In/Si(103) sein, die hier als substitutionelle Si-Atome gedeutet wurden (siehe Abschnitt 4.6.1). Allerdings ist eine Ersetzung jedes zweiten In-Atoms durch Si, wie es das Strukturmodell von Gai *et al.* vorsieht, ungünstig (siehe Tabelle 4.1). Eine periodische Anordnung der Defekte, die schließlich zu der von Gai *et al.*

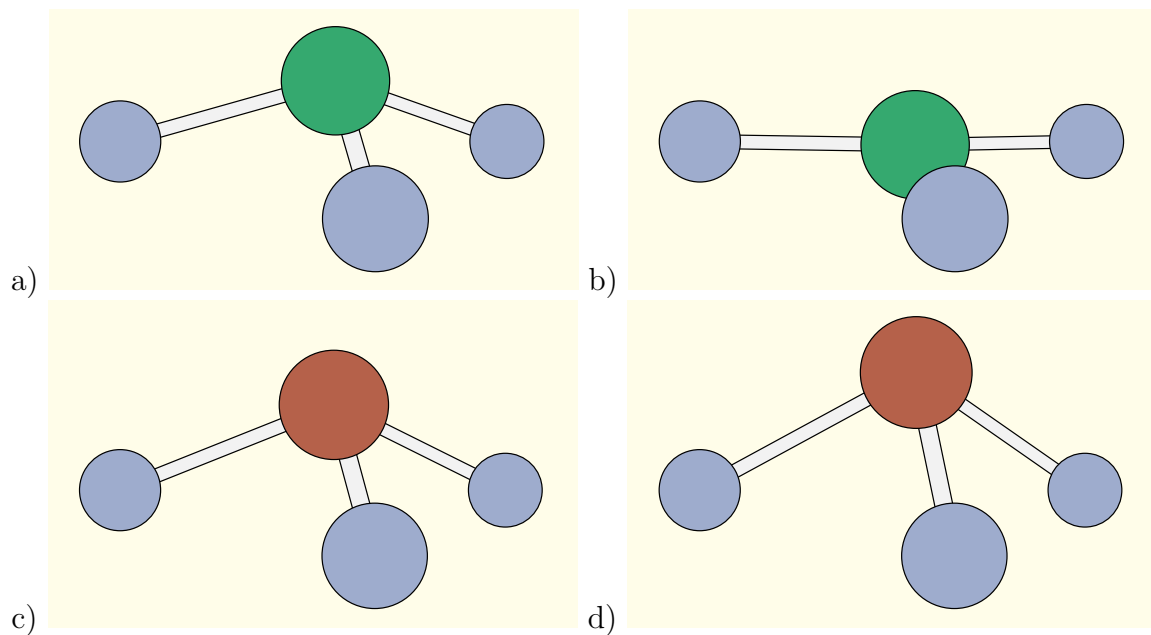


Abbildung 4.26: Darstellung der Position verschiedener Adsorbatatome auf dem Adsorptionsplatz der Si(103)-Fläche. Die drei unteren Atome sind jeweils Substratome, das obere Atom stellt ein Adsorbatatom dar. In a) ist das Adsorbatatom ein In-Atom und die Position, in der es sich befindet ist durch Minimierung der Keating-Energie errechnet. In b) ist die Position dargestellt, in der das In-Atom die angestrebte tetragonal ebene Bindungskonfiguration einnimmt. In c) ist die Position eines Bi-Atomes, wie es sich aus der Minimierung der Keating-Energie ergibt, dargestellt. In d) ist die Position dargestellt, in der ein Bi-Atom in seiner angestrebten Bindungskonfiguration mit orthogonalen Winkeln zwischen den einzelnen Bindungen vorliegt.

vorgeschlagenen Rekonstruktion führen könnte, wurde nicht beobachtet.

## 4.8 Facettierung: Ga/Si(001)

Aus den bisher vorgestellten Experimenten und den daraus gewonnenen Ergebnissen bezüglich der Stabilität hochindizierter Oberflächen und der Facettierung niedrigindizierter Oberflächen durch Adsorbate ergab sich die Frage, ob eine Facettierung der Si(001)-Oberfläche durch Adsorption von Ga möglich ist. Da In zur Facettierung von Ge(001) führte und die Adsorptionsexperimente auf den (103)-Flächen den großen Einfluß der Verspannungen auf die Stabilität der hochindizierten Flächen gezeigt haben, bestand die Hoffnung, daß das im Vergleich zum In etwas kleinere Ga-Atom eine Facettierung der Si(001)-Fläche ermöglicht, die durch Adsorption von In auf Si(001) nicht erreicht werden konnte.

Das System Ga auf Si(001) wurde in der Literatur schon von verschiedenen Gruppen mit unterschiedlichen Meßmethoden untersucht. Anhand einiger dieser Arbeiten [66,67,68,69,70,71,72] kann eine schematische Darstellung der bei unterschiedlichen Präparationsbedingungen gefundenen Rekonstruktionen erstellt werden. Die Informa-

tionen sind jedoch nicht eindeutig, zum Teil sogar widersprüchlich, so daß eine eigene Studie hierzu unternommen wurde. Die Ergebnisse dieser Studie unter Einbeziehung der Ergebnisse aus der Literatur ist in Abbildung 4.27 zu sehen.

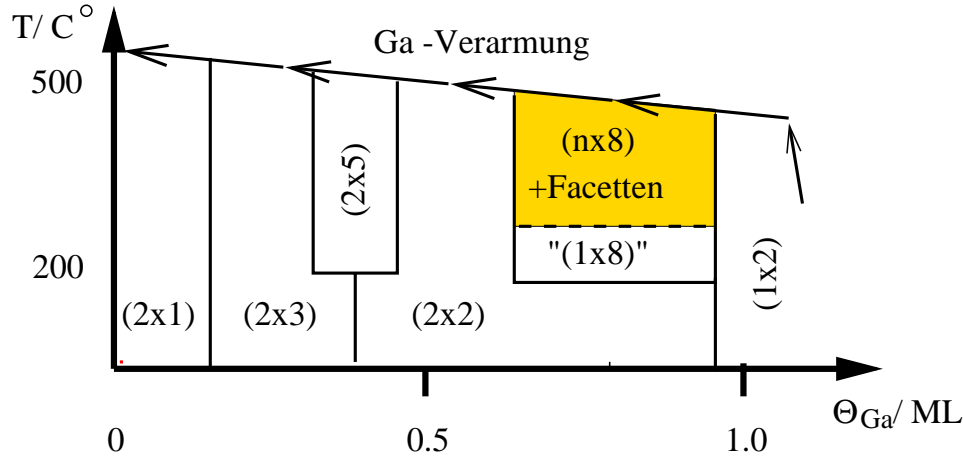


Abbildung 4.27: Schematische Darstellung der bei Raumtemperatur stabilen Rekonstruktionen der Ga-bedampften Si(001)-Oberfläche in Abhängigkeit von den Präparationsparametern Ga-Bedeckung und Proben­temperatur.

Es existiert in der Literatur eine Veröffentlichung, die sich mit Facettierung der Si(001)-Fläche durch Ga beschäftigt. Li *et al.* beobachteten eine Ausbildung von {311}-Facetten auf der Si(001)(n×8)-Rekonstruktion, sobald die Bedeckung 1ML überschreitet [73]. Die Form der gefundenen Facettenflächen, eine "invertierte Pyramidenform", entspricht genau der Form, die auch in den hier aufgeführten Experimenten gefunden wurde (siehe Abbildung 4.29). Erstaunlicherweise sind die hier gefundenen Facettenflächen eindeutig {115}-Flächen und keine {311}-Flächen. In ihrer Untersuchung haben Li *et al.* die reine Si(311)-Fläche mit Ga bedampft und die Fläche zerfiel in Facettenflächen mit zwei unterschiedlichen Orientierungen, die jeweils  $\approx 12^\circ$  gegenüber der (113)-Ebene verkippt sind. Die Autoren äußern sich sehr vorsichtig, daß es sich hierbei um (112)- und (116)-Facetten handeln könnte, ohne weitere Hinweise als die ungefähre Winkelangabe zu haben. Es ist bemerkenswert, daß der Winkel zwischen (113)- und (115)-Fläche  $\approx 10^\circ$  beträgt und die Ga-terminierte (115)-Fläche stabil ist, wie in Abschnitt 4.10 gezeigt wird.

Sehr interessant in Bezug auf die Facettierung von niedrigindizierten Oberflächen sind auch die ebenfalls in der Arbeit von Li *et al.* [73] aufgeführten Untersuchungen der Sn-bedeckten Si(001)-Fläche. Das dort gezeigte STM-Bild weist starke Ähnlichkeiten mit STM-Bildern der durch In facettierten Ge(001)-Fläche auf. Auch bei dem System Sn/Si(001) scheint die Oberfläche vollständig facettiert zu sein. Es haben sich {311}-Facetten gebildet. Die Autoren haben das System nicht näher untersucht, eine umfassende Studie, wie sie von Gerald Falkenberg am System In/Ge(001) vorgenommen wurde [4] scheint vielversprechend.

Es ist uns - trotz intensiver Experimente - nicht gelungen, eine vollständige Facettierung der Si(001)-Oberfläche durch Adsorption von Ga zu erreichen, die der zu Beginn dieses Kapitels beschriebenen Facettierung der Ge(001)-Oberfläche durch In

vergleichbar wäre. Es wurde jedoch die Ausbildung kleiner facettierter Bereiche beobachtet, deren Oberflächennormale eine  $\{115\}$ -Richtung ist. Diese facettierten Bereiche entsprechen den "Wachstumskeimen" der  $\{103\}$ -Facetten (Abbildung 4.4) insofern, als daß sie ebenfalls prismenartige Strukturen sind, wobei die vier sichtbaren Prismenflächen in diesem Falle jeweils  $\{115\}$ -Orientierung haben. Ebenso wie beim In/Ge(001) besteht das Volumen der Prismen aus Substratatomten, nur die oberste Lage ist von Adsorbat bedeckt.

Zunächst wird in diesem Abschnitt die zur Zeit der Durchführung dieser Experimente in der Literatur noch nicht geklärte Si(001)( $n \times 8$ )-Ga Rekonstruktion untersucht und ein Strukturmodell für diese komplexe Rekonstruktion vorgeschlagen. Zur Erlangung dieses Strukturmodelles sind die auf der Oberfläche bei bestimmten Präparationsbedingungen entstehenden  $\{115\}$ -Facetten von entscheidender Bedeutung. Das aus den Meßdaten gewonnene Strukturmodell wird mit dem Strukturmodell, welches zeitgleich zu den hier vorgestellten Untersuchungen von Nakada *et al.* veröffentlicht wurde [74, 75], verglichen. Die in diesem Abschnitt gewonnenen Erkenntnisse führen direkt zu der Si(115)- und insbesondere zu der Ga-bedeckten Si(115)-Fläche, die in den beiden folgenden Abschnitten beschrieben werden.

### 4.8.1 Präparation von Ga auf Si(001)

Unser Interesse am System Ga auf Si(001) lag in der Vermutung begründet, daß sich die Si(001)-Fläche durch Ga ähnlich periodisch facettieren ließe, wie die Ge(001)-Fläche durch In. Da in der Literatur einige Angaben zu den einzelnen Rekonstruktionen, die in diesem System entstehen können, widersprüchlich waren, wurde eine systematische Studie der Präparationsbedingungen und der sich daraus ergebenden Rekonstruktionen durchgeführt.

Für die Präparation wurde zunächst die Si(001)( $2 \times 1$ )-Rekonstruktion durch wiederholtes Flashen bei  $1150^\circ\text{C}$  und langsames Abkühlen der gut ausgegasteten Si-Probe erzeugt. Die Güte der Rekonstruktion wurde durch LEED-Messungen bestätigt.

Durch Aufdampfen von Ga entsteht im Bereich von 0.1 bis 0.3ML eine ( $2 \times 3$ )-Rekonstruktion. Ein LEED-Bild dieser Rekonstruktion ist in Abbildung 4.28a) gezeigt. In dem Bild sind der (0,0)-, (0,1)- und (1,0)-Reflex zur Orientierung gekennzeichnet. Es sind sowohl an  $\frac{1}{3}$  - als auch  $\frac{1}{2}$  -zahligen Positionen Reflexe entlang beider Hauptachsen zu erkennen. Somit handelt es sich um eine ( $2 \times 3$ )-Rekonstruktion mit zwei um  $90^\circ$  zueinander gedrehten Rotationsdomänen. Die beiden Einheitszellen der Domänen sind eingezeichnet. Northrup *et al.* haben ein Strukturmodell vorgeschlagen, nach dem die ( $2 \times 3$ )-Rekonstruktion aus Reihen von parallelen Ad-Dimeren besteht, wobei nach jeweils zwei Reihen mit Ad-Dimeren eine Reihe frei bleibt [76].

In einem eng begrenzten Bedeckungsbereich bei 0.4ML wird beim Bedampfen der Probe mit Ga bei Probertemperaturen von  $400^\circ\text{C}$  eine ( $2 \times 5$ )-Rekonstruktion erzeugt, wie sie von Sakamoto *et al.* [66] und Bourguignon *et al.* [68] vorgeschlagen, aber später von anderen Gruppen nicht gefunden und bestätigt wurde. Diese Rekonstruktion wurde nicht bei RT-Deposition beobachtet, sondern nur bei Aufdampfen während das Substrat auf erhöhter Temperatur gehalten wurde. Der Bedeckungsbereich, in dem diese Rekonstruktion bei diesen Experimenten gefunden wurde, deutet darauf hin, daß das

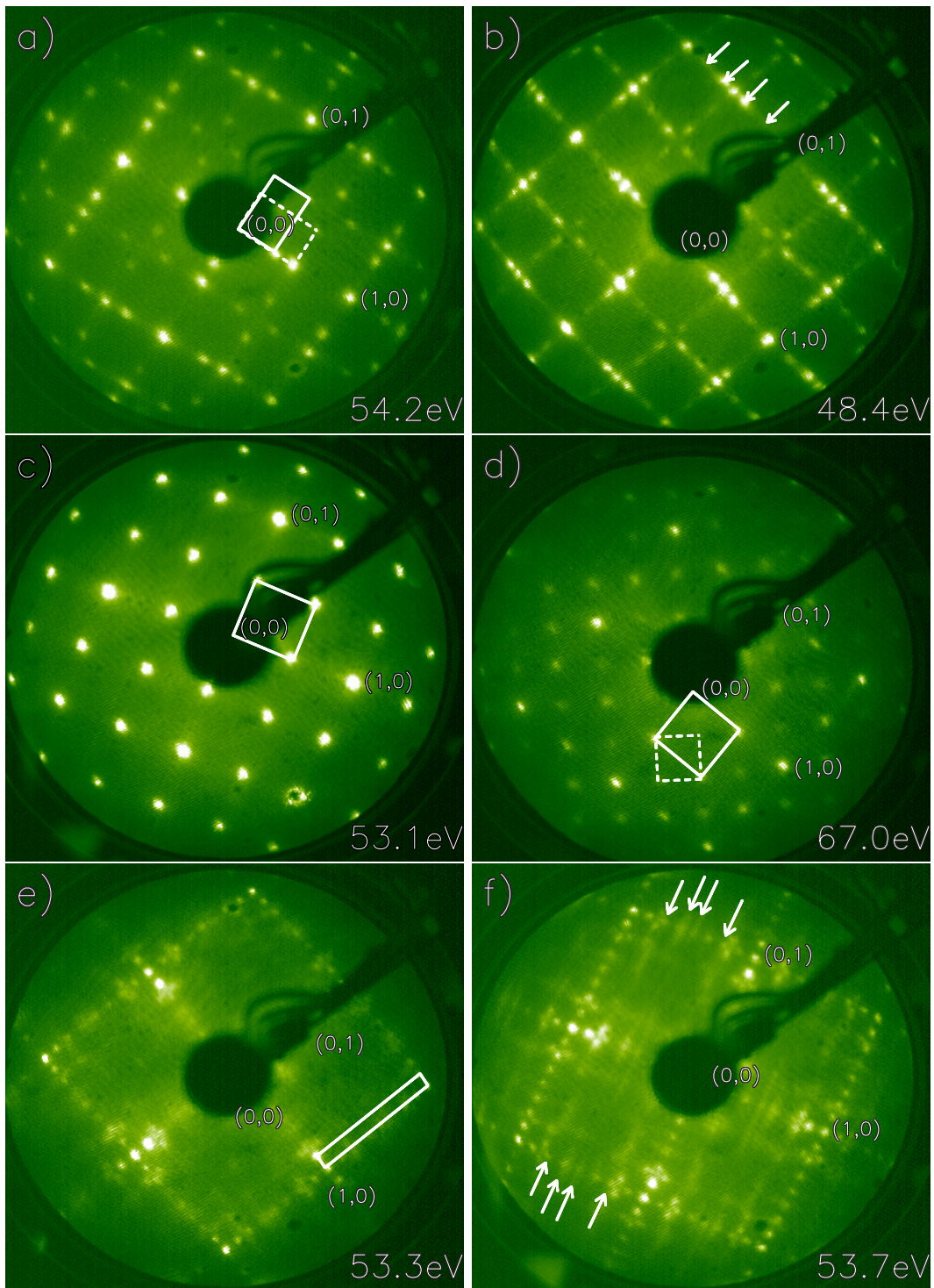


Abbildung 4.28: LEED-Bilder verschiedener Si(001)-Ga Rekonstruktionen. Es sind jeweils die (0,0)-, (0,1)- und (1,0)-Reflexe markiert. Die Elektronenenergie ist unten rechts in den Bildern angegeben. In a) ist das LEED-Bild der (2×3)-, in b) der (2×5)-, in c) der (2×2)- in d) der c(4×4)- in e) der (1×8)- und in f) der (n×8)-rekonstruierten Oberfläche gezeigt. In den Bildern sind teilweise die Einheitszellen markiert oder die für die jeweilige Rekonstruktion entscheidenden Reflexe (b)) bzw. Linien mit Intensität (f)) durch Pfeile markiert. Eine Erläuterung der LEED-Bilder erfolgt im Text.



Strukturmodell nach dem die  $(2 \times 5)$ -Rekonstruktion aus  $(2 \times 2)$ -rekonstruierten Reihen mit fehlenden Reihen besteht, richtig sein könnte. Dieses Modell wurde von Northrup *et al.* anhand von Totalenergierechnungen erstellt [76]. Ein LEED-Bild dieser Rekonstruktion ist in Abbildung 4.28b) gezeigt. Hier sind ebenfalls drei Reflexpositionen ganzzahliger Ordnung zur Orientierung markiert. Vier Pfeile deuten auf die  $\frac{1}{5}$ -Reflexe zwischen dem  $(\bar{1}, 1)$ - und dem  $(0, 1)$ -Reflex. Der  $\frac{1}{2}$ -zahlige Reflex ist ebenfalls deutlich zu erkennen, ebenso wie die weiteren  $\frac{1}{5}$ -Reflexe entlang der Linien mit  $\frac{1}{2}$ -zahligen Indizes, so daß hier eine  $(2 \times 5)$ -Rekonstruktion mit zwei um  $90^\circ$  zueinander gedrehten Rotationsdomänen vorliegt.

Bei weiterer Deposition von Ga entsteht in der Nähe von 0.5ML eine  $(2 \times 2)$ -Rekonstruktion. Ein LEED-Bild dieser Rekonstruktion ist in Abbildung 4.28c) gezeigt. In diesem Bild sind wieder drei ganzzahlige Reflexe indiziert. Sämtliche  $\frac{1}{2}$ -zahligen Reflexe sind vorhanden, so daß eine  $(2 \times 2)$ -Rekonstruktion vorliegt. Die Einheitszelle ist in der Abbildung eingezeichnet. Für die  $(2 \times 2)$ -Rekonstruktion wurden zwei unterschiedliche Strukturmodelle vorgeschlagen. Zum einen schlugen Sakamoto und Kawanami ein Modell mit Ga-Addimeren vor, die orthogonal zu den Dimeren des Substrates verlaufen [66], zum anderen zeigten Nogami *et al.*, daß auch ein Modell mit parallelen Ga-Addimeren mit den experimentellen Daten vereinbar ist [70]. Northrup *et al.* zeigten durch Totalenergierechnungen, daß das Modell mit den parallelen Addimeren eine deutlich niedrigere Energie hat [76]. In einer neueren Untersuchung konnten Evans und Nogami zeigen, daß die STM-Bilder direkt mit den simulierten STM-Bildern, die aus einer LDOS-Rechnung stammen bei der das parallele Addimer-Modell angenommen wurde, übereinstimmen [77].

Im Bereich von 0.6ML bis zu 1ML wurde bei unseren Untersuchungen bei RT-Deposition weiterhin eine  $(2 \times 2)$ -Rekonstruktion beobachtet. Schon kurzzeitiges Tempern der Probe bei ca.  $200^\circ\text{C}$  erzeugte jedoch eine  $(1 \times 8)$ -Rekonstruktion, deren LEED-Bild in Abbildung 4.28e) zu sehen ist. Die  $\frac{1}{8}$ -Reflexe sind relativ schwach und verschmiert. Außerdem sind schwach zusätzliche Intensitäten entlang von Linien zwischen den  $\frac{1}{8}$ - und  $\frac{2}{8}$ -Reflexen zu sehen, so daß es sich nicht um eine reine  $(1 \times 8)$ -Rekonstruktion handelt, sondern wahrscheinlich ein Teil der Oberfläche mit einer anderen Rekonstruktion bedeckt ist. Eine  $(1 \times 8)$ -Einheitszelle ist eingezeichnet.

Tempern bei höheren Temperaturen bis zu  $500^\circ\text{C}$  erzeugte eine  $(n \times 8)$ -Rekonstruktion, deren LEED-Bild in Abbildung 4.28f) zu sehen ist. Auch hier wurden drei Reflexe ganzzahliger Ordnung indiziert. Zusätzlich zu den scharfen und deutlich erkennbaren  $\frac{1}{8}$ -Reflexen entlang der Linien mit ganzzahligem Index sind noch schwache Intensitätserhöhungen entlang einiger Linien zu erkennen. Die Pfeile in der Abbildung deuten auf vier dieser Linien hin, auf der Verbindungslinie zwischen den Pfeilspitzen am oberen Bildrand und denen am unteren Bildrand sind die Intensitäten zu finden. Diese Linien existieren auch um  $90^\circ$  gedreht, sind in diesem LEED-Bild jedoch nur sehr schwach zu erkennen. Dies zeigt jedoch, daß auch diese Rekonstruktion in zwei Rotationsdomänen vorliegt. Durch Ausmessen der Abstände der Linien voneinander und von den Linien ganzzahliger Ordnung wurde festgestellt, daß die Linien teilweise auf  $\frac{1}{5}$ - und teilweise auf  $\frac{1}{6}$ -Positionen liegen, wobei eine genaue Bestimmung aufgrund der Ausdehnung der einzelnen Linien nicht möglich ist. Zusätzlich zu den Reflexen der  $(n \times 8)$ -Rekonstruktion waren im LEED-Bild noch schwach Facettenreflexe zu sehen.

Ein Tempern der Proben bei einer Temperatur von 510°C führte zu einer  $c(4 \times 4)$ -Rekonstruktion. Ein LEED-Bild dieser Rekonstruktion ist in Abbildung 4.28d) dargestellt. Bei dieser Rekonstruktion handelt es sich wahrscheinlich um eine durch Kohlenstoff induzierte Rekonstruktion des Substrates, wobei das zuvor aufgedampfte Ga vollständig desorbiert ist. Nörenberg und Briggs haben diese Rekonstruktion kürzlich eingehend untersucht [78, 79], und ihre Ergebnisse stimmen mit den Beobachtungen, die wir an dieser Phase gemacht haben überein.

Trotz intensiver Bemühungen und einer systematischen Variation der Präparationsparameter ist es nicht gelungen eine wesentlich stärkere - oder gar wie beim System In/Ge(001) eine vollständige - Facettierung der Oberfläche zu erhalten.

### 4.8.2 STM-Untersuchungen an der Si(001)( $n \times 8$ )-Ga Rekonstruktion

Es existieren in der Literatur bisher nur wenige Untersuchungen der Si(001)( $n \times 8$ )-Ga Rekonstruktion. Sakama und Kawazu untersuchten das System Ga/Si(001) 1996 und zeigen STM-Bilder und ein LEED-Bild der Si(001)( $n \times 8$ )-Ga Rekonstruktion [80]. Sie stellen fest, daß beide von Bourguignon [68] aufgestellten Vorschläge für ein Strukturmodell dieser Rekonstruktion nicht mit ihren STM-Daten zu vereinbaren sind, ohne einen eigenen Modellvorschlag zu entwickeln. Nakada und Okumura haben, zeitgleich zu den hier aufgeführten Untersuchungen, ebenfalls die Si(001)( $n \times 8$ )-Ga Rekonstruktion mit STM untersucht [74, 75] und einen Vorschlag für ein Strukturmodell gegeben. Ihr Modellvorschlag war während der hier vorgestellten Messungen und der Erarbeitung des hier vorgeschlagenen Modells noch nicht bekannt. Um Erkenntnisse bezüglich der Facettierung, ihrer treibenden Kräfte und der Ursache, weshalb sich die Si(001)-Oberfläche durch Gallium nicht vollständig facettieren läßt, zu gewinnen, ist die Kenntnis der Struktur der ( $n \times 8$ )-Rekonstruktion von entscheidender Bedeutung. Daher wird nun anhand von STM-Untersuchungen ein Strukturmodell für diese Rekonstruktion entwickelt. Anschließend wird das hier aufgestellte Modell mit dem von Nakada und Okumura verglichen.

Abbildung 4.29 zeigt ein  $1800\text{Å} \times 1300\text{Å}$  großes STM-Bild der Si(001)( $n \times 8$ )-Ga rekonstruierten Oberfläche. In dem Bild sind zwei Terrassen zu erkennen, die durch eine Si(001)-Einfachstufe getrennt sind. Auf der tieferliegenden Terrasse, die sich in dem oberen Teil des Bildes befindet, sind in  $[110]$ -Richtung verlaufende Streifen zu sehen, die einen Abstand von etwa  $31\text{Å}$  voneinander haben. Dies entspricht 8 Gitterkonstanten des Si-Kristalles. Die Anordnung ist nicht vollständig regelmäßig, es lassen sich relativ viele Defekte und Versetzungen der einzelnen Reihen zueinander erkennen. Auf der höherliegenden Terrasse verlaufen die Streifen in  $[\bar{1}10]$ -Richtung, hier liegt die um  $90^\circ$  gedrehte Rotationsdomäne vor. Zusätzlich befinden sich in diesem Ausschnitt einige quadratische abgesenkte Bereiche mit einer Kantenlänge von etwa  $100\text{Å}$ , deren Kanten von zwei bis drei rechteckigen erhöhten Bereichen umgeben sind, die etwa  $10\text{Å}$  über der übrigen Ebene liegen. Bei den Erhöhungen handelt es sich um facettierte Bereiche der Oberfläche, wie anhand höheraufgelöster Bilder dieser Bereiche (Abbildungen 4.34, 4.35 und 4.36) noch gezeigt werden wird. Die Periodizität entlang der Streifen ist aufgrund des hohen Inkrementes, welches zur Aufnahme dieses Bildes verwendet wurde, nicht

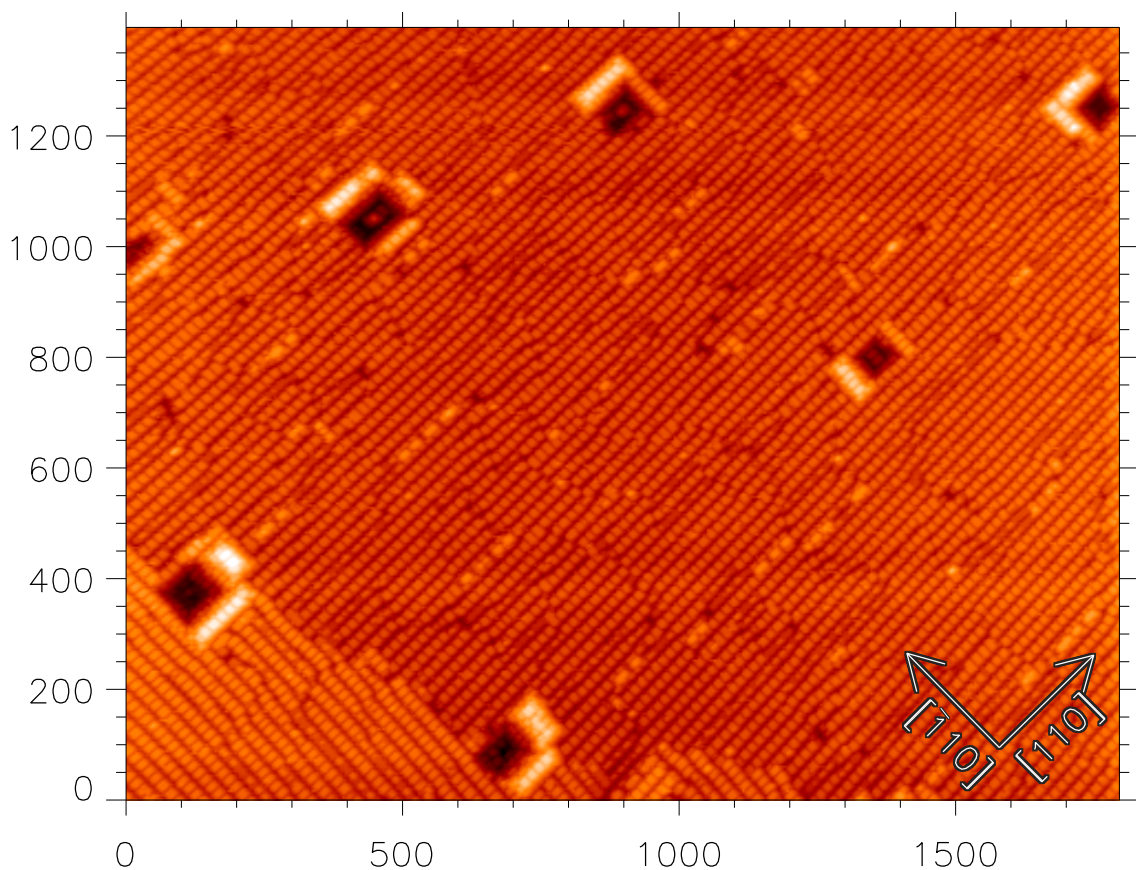


Abbildung 4.29: STM-Bild der Si(001)( $n \times 8$ )-Ga Rekonstruktion. Das Bild wurde bei  $U_B = -1.98$  V und  $I_T = 1.52$  nA aufgenommen. Auf dem Bild sind neben der ( $n \times 8$ )-rekonstruierten Oberfläche zusätzlich facettierte Bereiche zu sehen. Die Achsenbeschriftung ist in Ångström angegeben.

erkennbar.

Um die Struktur der Rekonstruktion zu ermitteln wurde eine große Anzahl an STM-Bildern bei verschiedenen Tunnelspannungen mit kleinem Inkrement und hoher Auflösung auf verschiedenen Bereichen der Probe bei mehreren Präparationen aufgenommen. In Abbildung 4.30 ist ein  $150 \text{Å} \times 150 \text{Å}$  großes Bild dargestellt, welches bei negativer Probenspannung aufgenommen wurde, also die besetzten Zustände der Probe zeigt. Die Orientierung der Probe ist dieselbe wie in Bild 4.29. Auf dem Bild sind acht in  $[110]$ -Richtung verlaufende Aneinanderreihungen von Erhöhungen zu erkennen, die jeweils durch Gräben voneinander getrennt sind. Zur eindeutigen Beschreibung werden die Reihen von links oben (1) nach rechts unten (8) nummeriert. Die Reihen haben größtenteils einen Abstand von  $8a_{\text{Si}}$ . Der obere Teil von Reihe 3 und der untere Teil von Reihe 4 sind erkennbar schmaler, als die übrigen Reihen. Trotz der schmaleren Reihen wird die periodische Struktur in den Gräben fortgeführt, die Struktur der Gräben ist also unabhängig von der Struktur der Reihen. In den Reihen sind zwei deutlich unterschiedliche Bildungsblöcke auszumachen, Blöcke mit vier Erhöhungen und Blöcke mit sechs Erhöhungen. Blöcke mit sechs Erhöhungen sind etwa  $24 \text{Å}$ , also  $6a_{\text{Si}}$ , und Blöcke mit vier Erhöhungen etwa  $20 \text{Å}$ , also  $5a_{\text{Si}}$  entlang der Reihen in  $[110]$ -Richtung

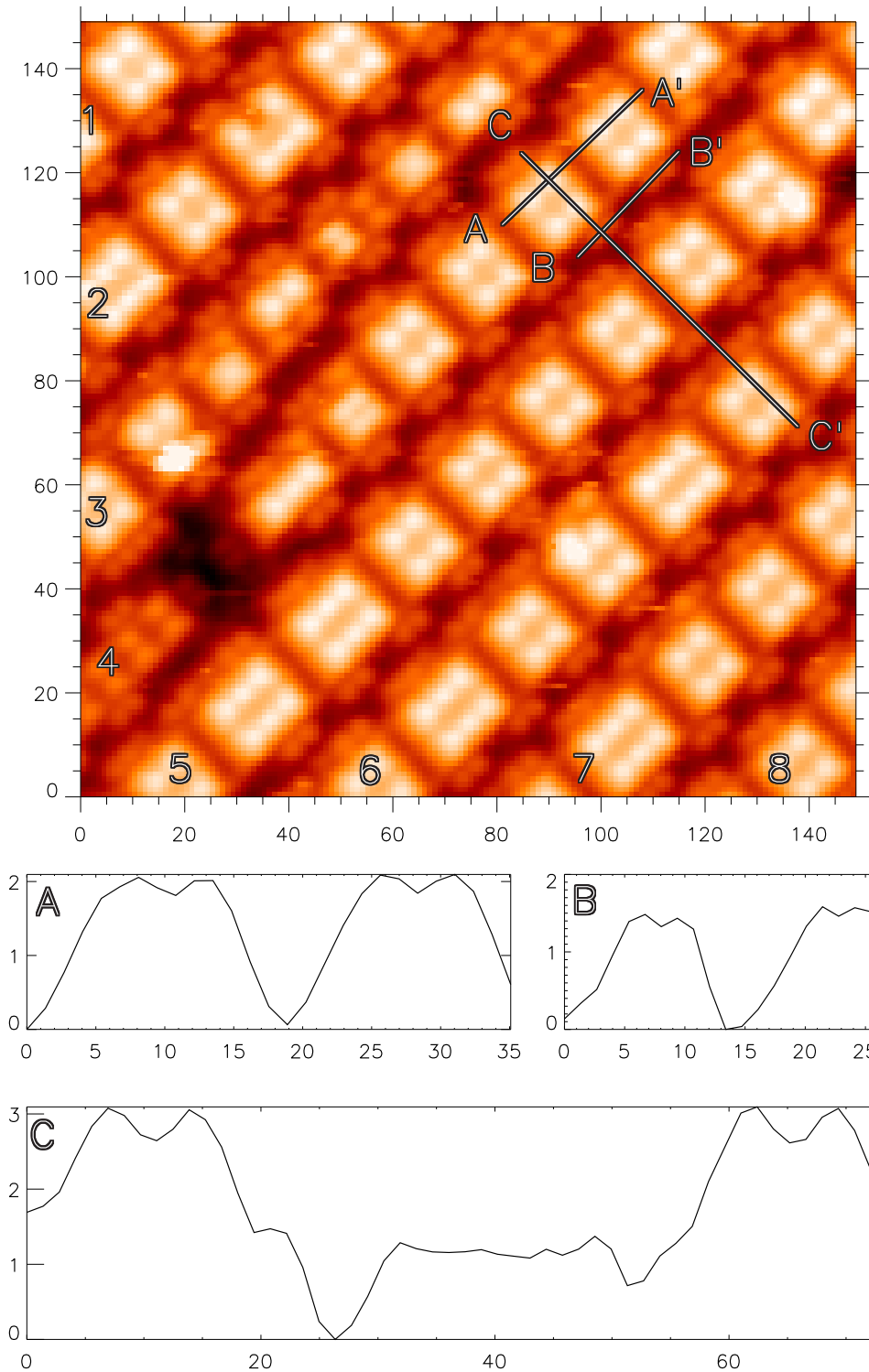


Abbildung 4.30: Der obere Teil der Abbildung zeigt ein STM-Bild der besetzten Zustände der Si(001)( $n \times 8$ )-Ga Rekonstruktion. Das Bild wurde bei  $U_B = -2.00\text{V}$  und  $I_T = 1.99\text{nA}$  aufgenommen. Unterhalb des STM-Bildes sind die Höhenprofile entlang der Linien  $\overline{AA'}$ ,  $\overline{BB'}$  und  $\overline{CC'}$  dargestellt. Die Achsenbeschriftungen des STM-Bildes und der Höhenprofile sind in Ångström angegeben.

ausgedehnt. Die Struktur der Gräben ist nicht nur von der Breite der Reihen, sondern auch von der Art der Bildungsblöcke unabhängig. In den Gräben ist eine Periode von  $4a_{\text{Si}}$  in  $[110]$ -Richtung zu finden. An der Kante der Reihen befinden sich im Graben zwei Erhöhungen mit einem Abstand von etwa  $4\text{\AA}$ , also  $1a_{\text{Si}}$ , dann folgt eine Lücke von  $2a_{\text{Si}}$ . Auf der gegenüberliegenden Seite des Grabens befinden sich die Erhöhungen, in  $[110]$ -Richtung gesehen, dort, wo auf der anderen Grabenseite die Lücke ist.

Durch die Abbildung wurden entlang der eingezeichneten Linien drei Schnitte gelegt. Die Höhenprofile entlang dieser Schnittlinien sind unterhalb des STM-Bildes dargestellt. Das Höhenprofil  $\overline{AA'}$  zeigt die Länge eines Bildungsblockes mit vier Erhöhungen (etwa  $20\text{\AA}$ ) und die Korrugation der Rekonstruktion entlang der Reihen, die bei  $2\text{\AA}$  liegt. Außerdem ist zu erkennen, daß die beiden Maxima ungefähr  $5\text{\AA}$  auseinander liegen. Das Höhenprofil entlang  $\overline{BB'}$  zeigt die Periodizität in den Gräben. Die Höhe der Maxima ist etwa  $1.3\text{\AA}$ , was einer Stufenhöhe bei Si(001) entspricht. Der Abstand zwischen den beiden Maxima beträgt  $4\text{\AA}$  und die nächsten zwei Maxima sind  $16\text{\AA}$  von den beiden ersten entfernt. In dem dritten Höhenprofil entlang  $\overline{CC'}$  ist der Abstand zwischen den Reihen abzulesen. Es ist zu erkennen, daß der Abstand zwischen den einzelnen Maxima der Bildungsblöcke auf den Reihen in  $[\bar{1}10]$ -Richtung (entlang dieser Schnittlinie) etwas größer ist, als entlang der  $[110]$ -Richtung ( $\overline{AA'}$ ). Außerdem ist zu erkennen, daß zwischen dem tiefsten (vom STM aufgelösten) Punkt im Graben bis zum höchsten Punkt auf den Reihen eine Höhendifferenz von etwas mehr als  $3\text{\AA}$  besteht, so daß mindestens drei Lagen an der Rekonstruktion beteiligt sind. Die Erhöhungen in den Gräben liegen auf gleicher Höhe mit den niedrigen Bereichen zwischen den Blöcken auf den Reihen.

Abbildung 4.31 zeigt eine dreidimensionale Darstellung eines Ausschnittes aus Abbildung 4.30. Diese Darstellung vermittelt einen räumlichen Eindruck der Struktur. Die z-Achse ist stark überhöht dargestellt. Die Reihen, die Bildungsblöcke mit vier und mit sechs Erhöhungen und die Maxima in den Gräben sind in dieser Abbildung deutlich zu erkennen.

Diese experimentellen Befunde geben schon deutliche Hinweise auf ein mögliches Strukturmodell. Es zeigen sich, zumindestens auf den Reihen mit den Bildungsblöcken, in dem STM-Bild Ähnlichkeiten zu den STM-Bildern der Si(001)( $4\times 3$ )-In-Rekonstruktion [4]. Daher werden diese beiden Rekonstruktionen zusammen mit der Si(001)c( $4\times 2n$ )-Al Rekonstruktion in der Literatur zu einer Gruppe von Rekonstruktionen gezählt [80]. Die Struktur der Gräben ist jedoch völlig neuartig und läßt sich nicht von bekannten Strukturmodellen ableiten. Um weitere Hinweise zu erhalten, wurden auch die STM-Bilder der unbesetzten Zustände aufgenommen und ausgewertet.

Abbildung 4.32 zeigt ein  $150\text{\AA} \times 150\text{\AA}$  großes STM-Bild der Si(001)( $n\times 8$ )-Ga-Rekonstruktion bei positiver Probenspannung, es werden also die unbesetzten Zustände der Probe abgebildet. Die Orientierung der Probe ist dieselbe wie bei den beiden vorigen STM-Bildern. Hier wird die um  $90^\circ$ , gegenüber der in Abbildung 4.30 gezeigten, gedrehte Rotationsdomäne abgebildet. Es sind sieben in  $[\bar{1}10]$ -Richtung verlaufende Aneinanderreihungen von Erhöhungen in der rechten unteren Hälfte des Bildes zu erkennen, die auch in der Abbildung der unbesetzten Zustände durch Gräben voneinander getrennt sind. Zur Beschreibung werden die Reihen von links unten (1) nach rechts oben (7) numeriert. Die Reihen haben größtenteils einen Abstand von  $8a_{\text{Si}}$  unterein-

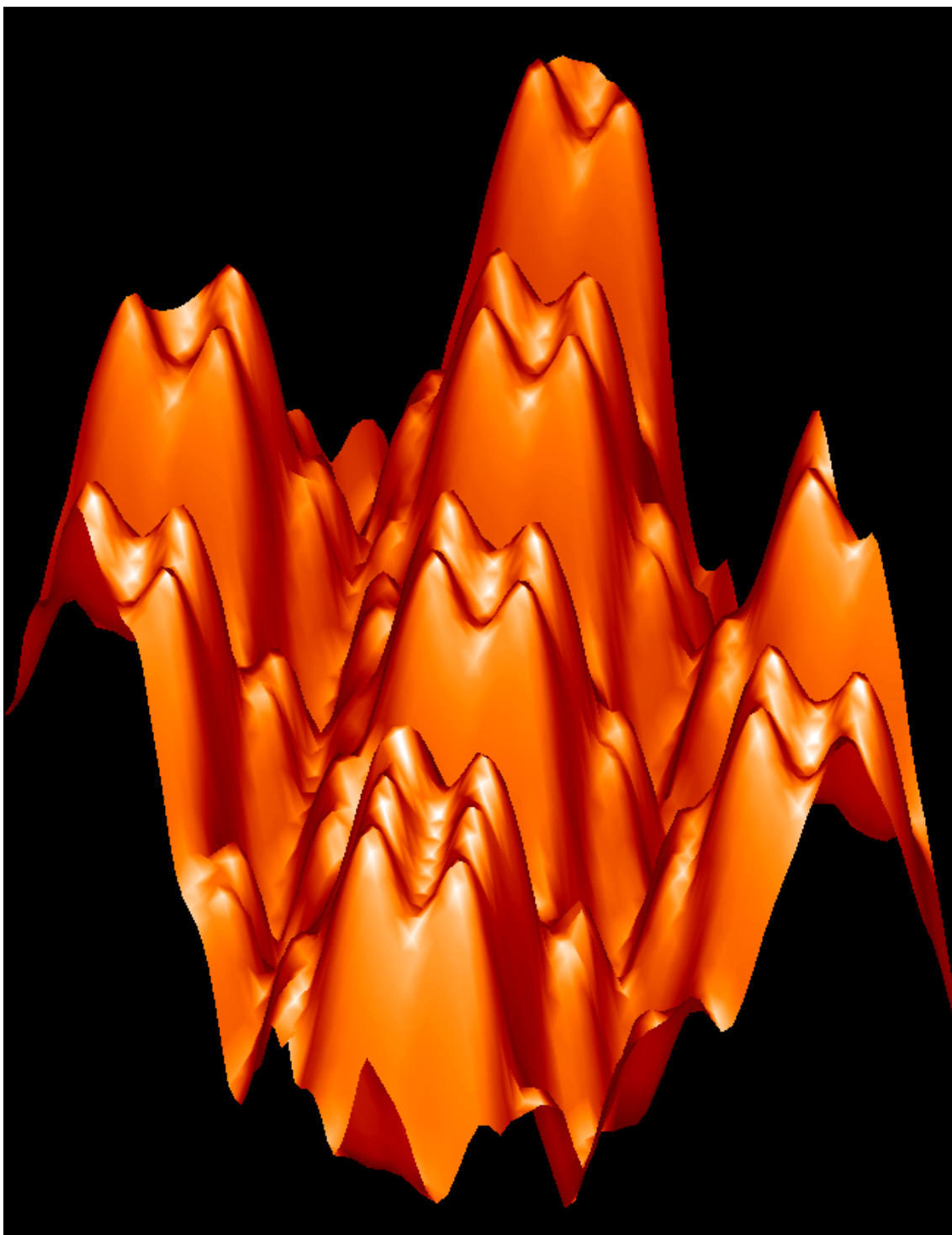


Abbildung 4.31: Dreidimensionale Darstellung eines  $57\text{\AA} \times 57\text{\AA}$  großen Ausschnittes aus Abbildung 4.30. In dieser Darstellung sind die Bildungsblöcke der Si(001)( $n \times 8$ )-Ga-Rekonstruktion mit ihren vier bzw. sechs Maxima entlang der erhöhten Reihen und die Positionen der Erhöhungen in den Gräben zu erkennen. Die Höhendifferenz zwischen den Maxima und dem tiefsten Punkt des Grabens beträgt  $3.8\text{\AA}$ .

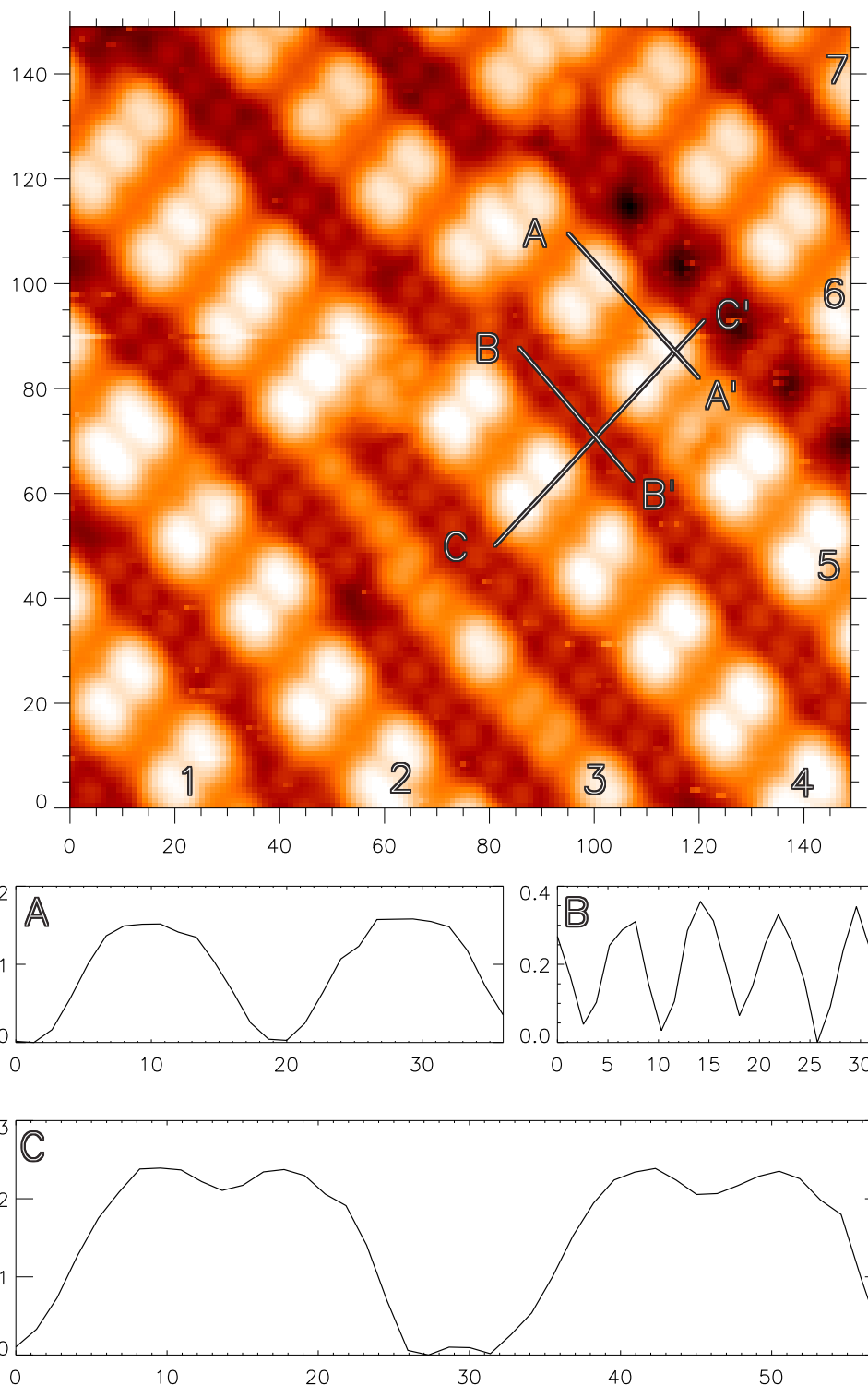


Abbildung 4.32: Der obere Teil der Abbildung zeigt ein STM-Bild der unbesetzten Zustände der Si(001)( $n \times 8$ )-Ga Rekonstruktion. Das Bild wurde bei  $U_B=2.13\text{V}$  und  $I_T=1.74\text{nA}$  aufgenommen. Unterhalb des STM-Bildes sind die Höhenprofile entlang der Linien  $\overline{AA'}$ ,  $\overline{BB'}$  und  $\overline{CC'}$  dargestellt. Die Achsenbeschriftungen des STM-Bildes und der Höhenprofile sind in  $\text{\AA}$  angegeben.

ander. Deutlich sind auf diesen Abbildungen Störungen der Periodizität zu erkennen. Reihe (3) ist deutlich schmaler, als die übrigen Reihen und etwa in der Mitte des Bildes laufen die Reihen (3) und (4) zusammen und gehen im linken oberen Teil des Bildes in eine Reihe über, die breiter ist, als die übrigen. In Reihe (2) ist eine Verschiebung der Reihe um genau eine Gitterkonstante in  $[110]$ -Richtung zu sehen. In den Gräben ist, ebenso wie bei der Abbildung der besetzten Zustände, eine periodische Struktur zu erkennen. Es befindet sich jeweils eine Erhöhung in der Mitte des Grabens. Hier beträgt die Periode entlang der Gräben jedoch  $7.5\text{\AA}$ , also etwa  $2a_{\text{Si}}$ . Besonders auffällig ist der Graben zwischen den Reihen (5) und (6). Hier ist der Abstand zwischen den Reihen um  $8\text{\AA}$ , also  $2a_{\text{Si}}$ , größer. In dem Graben befinden sich zwei Erhöhungen nebeneinander, die Periode entlang der  $[\bar{1}10]$ -Richtung beträgt auch hier  $2a_{\text{Si}}$ . Die Bildungsblöcke auf den Reihen bestehen in dieser Abbildung aus zwei in  $[\bar{1}10]$ -Richtung langgezogenen Erhöhungen ohne erkennbare Maxima. Die Abstände zwischen den einzelnen Blöcken betragen meistens  $20\text{\AA}$  ( $5a_{\text{Si}}$ ), es existieren jedoch auch welche, die  $24\text{\AA}$  ( $6a_{\text{Si}}$ ) lang sind (z.B. links in Reihe (2)).

Entlang der eingezeichneten Linien wurden drei Schnitte durch das Bild gelegt. Die Höhenprofile entlang dieser Schnittlinien sind unterhalb des STM-Bildes dargestellt. Das Höhenprofil  $\overline{AA'}$  verläuft entlang der Reihen durch das langgestreckte Maximum der Bildungsblöcke der Reihen. In dem Profil ist zu erkennen, daß der Abstand zwischen den beiden Maxima etwa  $20\text{\AA}$  beträgt und die Maxima keine Struktur aufweisen. Die Höhe der Maxima über den tiefergelegenen Bereichen der Reihen beträgt etwa  $1.4\text{\AA}$ . Das Höhenprofil  $\overline{BB'}$  verläuft parallel zu den Reihen durch die Mitte eines Grabens. In dem Höhenprofil ist der Abstand von etwa  $2a_{\text{Si}}$  zwischen den Erhöhungen im Graben deutlich zu erkennen. Bemerkenswert ist die geringe Korrugation von nur  $0.3\text{-}0.4\text{\AA}$  innerhalb der Gräben im Gegensatz zu der in den besetzten Zuständen beobachteten Korrugation von  $1.4\text{\AA}$ . Das Höhenprofil  $\overline{CC'}$  verläuft orthogonal zu den Reihen. Hier ist der Abstand zwischen den Reihen ( $32\text{\AA}$ ) und der Abstand der beiden Maxima ( $10\text{\AA}$ ), die einen Bildungsblock der Reihen darstellen, abzulesen. Die Höhe der Maxima über dem tiefsten (vom STM aufgelösten) Punkt des Grabens beträgt hier nur  $2.5\text{\AA}$ .

Um die Informationen aus den Bildern der besetzten und der unbesetzten Zustände zusammenfügen zu können, ist es notwendig, die Messungen an demselben Bereich der Probe durchzuführen. In Abbildung 4.33 sind zwei  $150\text{\AA} \times 150\text{\AA}$  große STM-Bilder dargestellt. Die beiden Bilder wurden gleichzeitig aufgenommen, d.h., daß zunächst eine Zeile bei negativer Probenspannung gemessen wurde, dann die Probenspannung invertiert wurde und dieselbe Zeile nochmals gemessen wurde. Es wird also exakt dieselbe Stelle der Probe bei unterschiedlichen Probenspannungen vermessen.

Das linke der beiden Bilder zeigt die besetzten, das rechte die unbesetzten Zustände. Die beiden Bilder zeigen die gleichen Charakteristika, wie die beiden vorigen STM-Bilder, es ist jedoch eine schwache Strukturierung der länglichen Maxima auf den Reihen bei der Abbildung der unbesetzten Zustände zu sehen. Zur Verdeutlichung der relativen Lage der einzelnen Erhöhungen bei Abbildungen der besetzten und unbesetzten Zustände sind die Positionen der Erhöhungen in der unteren rechten Ecke der beiden Bilder markiert. Zunächst wurde die Position der Erhöhungen im linken Bild mit ausgefüllten Kreisen markiert. Dann wurde die Position der Erhöhungen im rechten Bild durch nicht gefüllte Kreise markiert und anschließend wurden die Kreise an



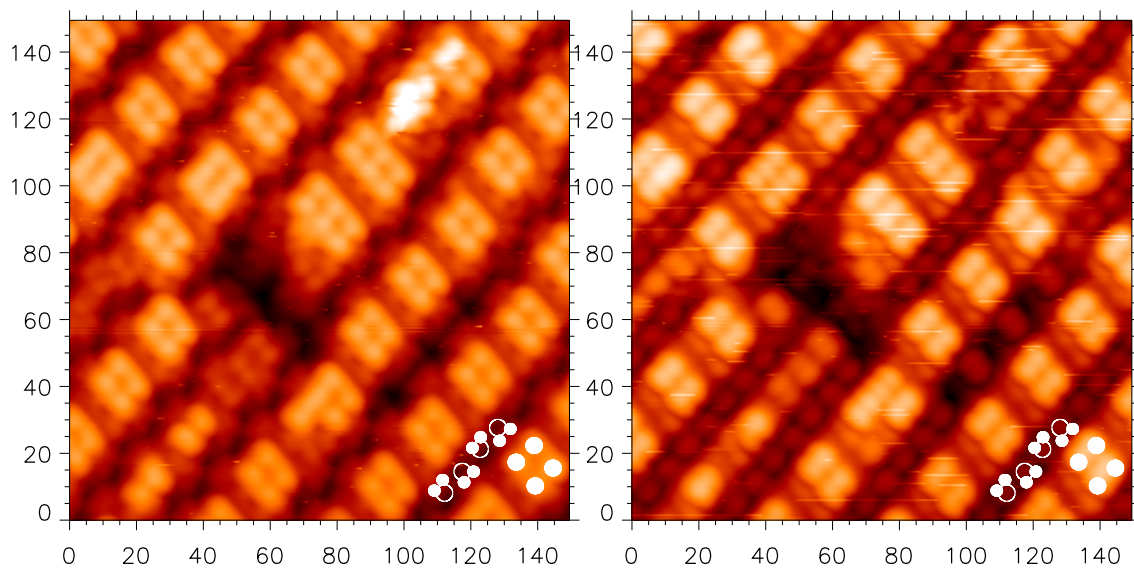


Abbildung 4.33: Abbildung der besetzten (links) und unbesetzten (rechts) Zustände der durch Ga ( $n \times 8$ )-rekonstruierten Si(001)-Oberfläche. Die beiden Bilder wurden an exakt derselben Stelle der Probe aufgenommen. Bei dem linken Bild wurden  $U_B = -1.70\text{V}$  und  $I_T = 1.65\text{nA}$  und bei dem rechten  $U_B = 1.70\text{V}$  und  $I_T = 1.65\text{nA}$  verwendet. Die gefüllten Kreise entsprechen den Positionen der Maxima auf den Reihen und in den Gräben, wie sie im linken Bild bestimmt wurden. Die nicht gefüllten Kreise geben die Positionen der Maxima in den Gräben im rechten Bild wieder. Die Achsenbeschriftungen sind jeweils in Ångström angegeben.

exakt denselben Koordinaten im anderen Bild hinzugefügt. Es ist deutlich zu sehen, daß sich die Maxima auf den Reihen in beiden Bildern an derselben Position befinden. Die relative Position der Maxima in den Gräben zueinander läßt sich eindeutig festlegen.

Weitere Hinweise auf die atomare Struktur der Rekonstruktion, insbesondere in den Gräben, lassen sich aus den auf der Probe vorhandenen facettierten Bereichen, wie sie auf dem Übersichtsbild in Abbildung 4.29 bereits gezeigt wurden, gewinnen. Abbildung 4.34 zeigt ein  $350\text{Å} \times 300\text{Å}$  großes STM-Bild, in dem ein solcher facettierter Bereich abgebildet ist. Das Bild wurde bei negativer Probenspannung aufgenommen. In den vier Ecken der Abbildung ist die ( $n \times 8$ )-Rekonstruktion zu erkennen. In der Mitte befindet sich ein quadratischer um  $6\text{-}7\text{Å}$  abgesenkter Bereich, der ebenfalls ( $n \times 8$ )-rekonstruiert ist. Die Kanten sind durch Facettenflächen begrenzt. Die Facettenflächen gehen über die Ebene der Substratoberfläche hinaus. An den Kanten haben sich Prismen gebildet, deren Oberflächen sämtlich aus Facettenflächen bestehen. Dies entspricht den Wachstumskeimen der  $\{103\}$ -Facetten bei dem System In/Ge(001), wie sie in Abbildung 4.4 dargestellt sind. Auf den Firsten der einzelnen Prismen ist jeweils eine Reihe von Bildungsblöcken der erhöhten Reihen der ( $n \times 8$ )-Rekonstruktion zu erkennen. An der Kante links unten im Bild ist der Rand nur eine Lage höher, als die Substratoberfläche und zwei Reihen der um  $90^\circ$  gegenüber der auf dieser Terrasse vorliegenden Rekonstruktion gedrehten Rotationsdomäne sind zu erkennen. Auf dem Prisma an der rechten oberen Kante ist ebenfalls eine Reihe dieser Rotationsdomäne

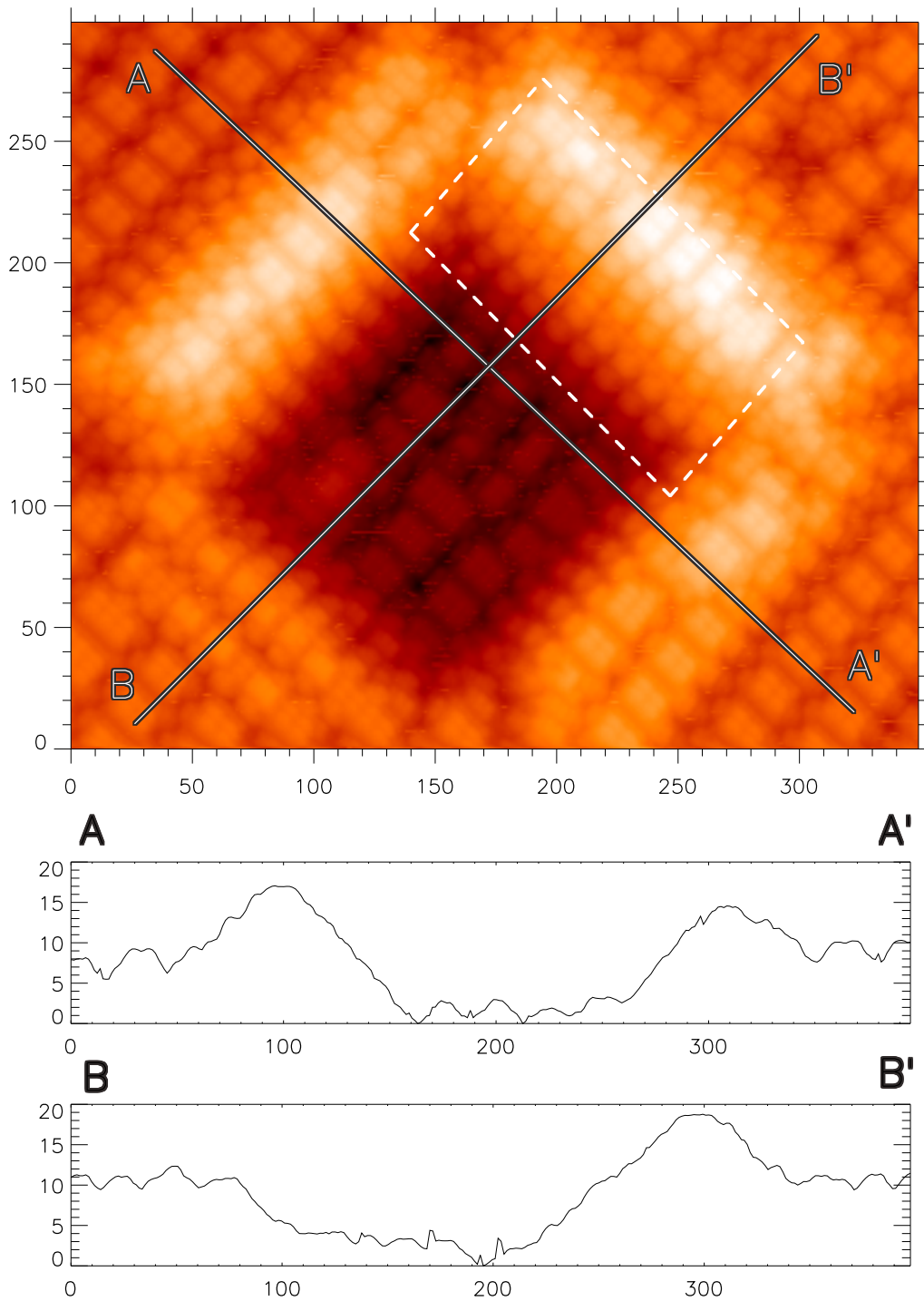


Abbildung 4.34: STM-Bild der  $\{115\}$ -facettierten Bereiche auf der  $(n \times 8)$ -rekonstruierten Ga-terminierten Si(001)-Oberfläche. Das Bild wurde bei  $U_B = -2.09\text{V}$  und  $1.60\text{nA}$  aufgenommen. Unterhalb des STM-Bildes sind die Höhenprofile entlang der Linien  $\overline{AA'}$  und  $\overline{BB'}$  dargestellt. Die Achsenbeschriftungen des STM-Bildes und der Höhenprofile sind in Ångström angegeben. Anhand der Höhenprofile läßt sich der Verkippungswinkel der Facetten gegenüber der Substratebene ablesen. Der gestrichelt markierte Bereich wird in Abbildung 4.37 vergrößert dargestellt.

zu erkennen, während die Prismen an der linken oberen und der rechten unteren Kante mit der gleichen Rotationsdomäne abgeschlossen sind, die auch auf der umliegenden Ebene zu finden ist. Besonders interessant ist hierbei die rechte untere Kante. Hier sind im unteren Bereich zwei Reihen dieser Domäne zu sehen, die ca.  $3\text{\AA}$  über der Substratebene liegen. Im oberen Bereich dieser Kante ist nur noch eine Reihe dieser Domäne zu sehen. Diese liegt genau in der Mitte zwischen den beiden tieferen Reihen und ca.  $3\text{\AA}$  über diesen. Die Facettenflächen stellen also, wie hieraus ersichtlich wird, eine periodische Fortsetzung der Flanken der Bildungsblöcke der erhöhten Reihen der  $(n \times 8)$ -Rekonstruktion dar. Anders herum gesehen ist eine Hälfte des Grabens zwischen den Reihen ein Teil einer Facettenfläche.

Unterhalb des STM-Bildes sind die Höhenprofile entlang der Linien  $\overline{AA'}$  und  $\overline{BB'}$  gezeigt. Im Höhenprofil  $\overline{AA'}$  ist zu erkennen, daß das linke Prisma ca.  $9\text{\AA}$  und das rechte ca.  $6\text{\AA}$  über die Substratebene hinausragt. Außerdem ist zu erkennen, daß auch am Boden des abgesenkten Bereiches eine  $(n \times 8)$ -Rekonstruktion vorliegt. Aus Höhe und Breite der Prismen läßt sich der Verkippungswinkel der Facetten bestimmen. Bei der linken Facette ergibt sich der Winkel zu  $\arctan(17/60) = 15.82^\circ$ , bei der rechten zu  $\arctan(11/40) = 15.38^\circ$ . Diese Untersuchungen wurden an verschiedenen weiteren Facetten durchgeführt. Aufgrund der gefundenen Winkel läßt sich schließen, daß die Facetten eine  $\{115\}$ -Orientierung haben. Die  $(115)$ -Fläche ist um  $15.79^\circ$  gegenüber der  $(001)$ -Fläche verkipppt (siehe Abschnitt C.2.2). Der Ausschnitt, der durch das gestrichelte Rechteck markiert ist, wird in Abbildung 4.37 gezeigt.

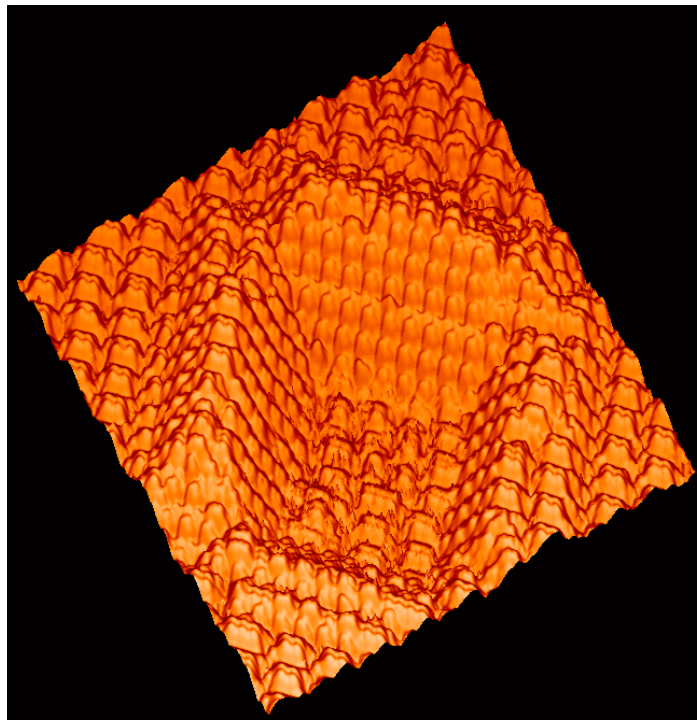


Abbildung 4.35: Dreidimensionale Darstellung des STM-Bildes aus Abbildung 4.34. Die periodische Struktur der Facettenflächen und der  $(n \times 8)$ -Rekonstruktion im abgesenkten Bereich ist deutlich erkennbar. Die Höhendifferenz zwischen höchstem und tiefstem Punkt beträgt  $20\text{\AA}$ .

Abbildung 4.35 zeigt eine dreidimensionale Darstellung des STM-Bildes aus Abbildung 4.34. In der dreidimensionalen Darstellung ist die periodische Rekonstruktion der Facettenflächen und die  $(n \times 8)$ -Rekonstruktion im abgesenkten Bereich deutlich zu erkennen.

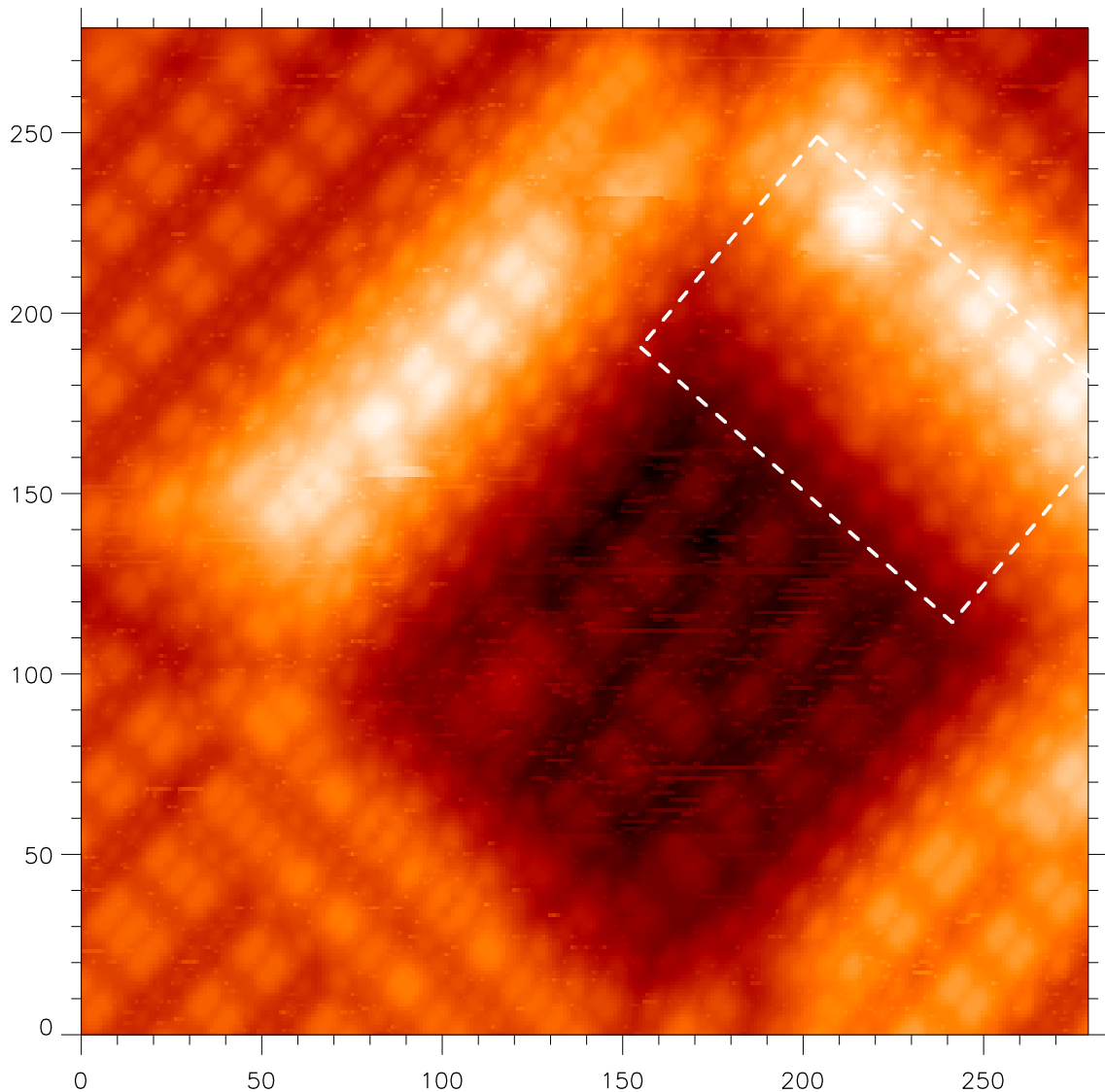


Abbildung 4.36: STM-Bild der  $\{115\}$ -facettierten Bereiche auf der  $(n \times 8)$ -rekonstruierten Ga-terminierten Si(001)-Oberfläche. Das Bild wurde bei  $U_B=2.09\text{V}$  und  $1.60\text{nA}$  aufgenommen. Die Achsenbeschriftungen des STM-Bildes sind in  $\text{\AA}$  angegeben. Der gestrichelt markierte Bereich wird in Abbildung 4.37 vergrößert dargestellt.

In Abbildung 4.36 ist derselbe facettierte Bereich, der schon in Abbildung 4.34 gezeigt wurde, dargestellt, diesmal wurde das Bild bei positiver Probenspannung aufgenommen. Der Ausschnitt ist  $275\text{\AA} \times 275\text{\AA}$  groß. In der linken oberen und der linken unteren Ecke ist die  $(n \times 8)$ -Rekonstruktion zu sehen. Auch hier sind die unterschiedlichen Rotationsdomänen auf den Prismenfirsten entlang der Kanten des abgesenkten Bereiches deutlich zu erkennen.

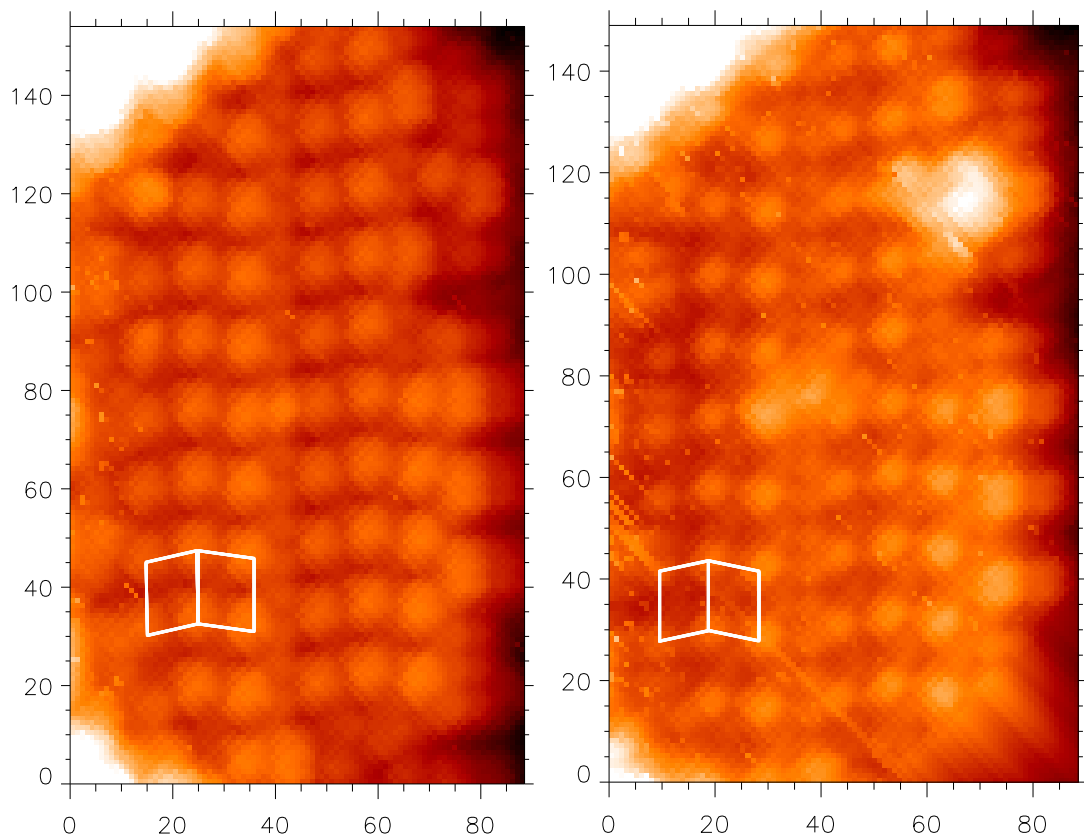


Abbildung 4.37: Abbildung der  $\{115\}$ -Facettenflächen. Die in Abbildung 4.34 und 4.36 gestrichelt markierten Bereiche wurden gedreht und so gekippt, daß die Facettenfläche in einer Ebene mit der Zeichenebene liegt. Die hierbei auftretende Stauchung in x-Richtung wurde in der Achsenbezeichnung berücksichtigt. Die Achsenbeschriftungen sind in Ångström angegeben. Zwei unterschiedlich gescherte  $(4 \times 1)$ -Einheitszellen sind in beiden Abbildungen eingezeichnet. Die Erhöhungen in dem Ausschnitt des Bildes mit negativer Probenspannung (links) sind deutlich breiter, als die des anderen Ausschnittes.

Die beiden in Abbildung 4.34 und 4.36 gestrichelt markierten Facettenbereiche werden in Abbildung 4.37 einander gegenübergestellt. Hierzu wurden die beiden Ausschnitte aus den Bildern so gekippt, daß die Maxima auf den Facettenflächen in einer Ebene liegen. Hierbei wurde eine Abstandskorrektur in x-Richtung durchgeführt, die x-Achse wurde um den Faktor  $\cos 15.79^\circ = 0.962$  gestaucht. In der linken Abbildung ist der Ausschnitt des bei negativer Probenspannung aufgenommenen Bildes, in der rechten der des bei positiver Probenspannung aufgenommenen Bildes dargestellt. In beiden Abbildungen sind zwei Einheitszellen eingezeichnet. Die Größe der Einheitszelle zeigt, daß eine  $(4 \times 1)$ -Rekonstruktion, bzw. eine gescherte  $(4 \times 1)$ -Rekonstruktion auf den Facettenflächen vorliegt. Die Position der Erhöhungen bei positiver und bei negativer Probenspannung stimmen überein, die Erhöhungen bei negativer Spannung sind breiter. Bei etwa  $40 \text{ \AA}$  auf der x-Achse verläuft eine Stufenkante entlang der Facettenfläche. Die Stufenhöhe beträgt etwa  $1 \text{ \AA}$ . Die Rekonstruktion der Facettenfläche legt nahe, daß die Ga-terminierte Si(115)-Fläche stabil und  $(4 \times 1)$ -rekonstruiert sein könnte.

Dieses wurde in weiteren Experimenten, die in den nächsten Abschnitten beschrieben werden, bestätigt.

### 4.8.3 Strukturmodell der Si(001)(n×8)-Ga Rekonstruktion

Anhand der im vorigen Abschnitt gezeigten Daten wurde ein Strukturmodell für die Si(001)(n×8)-Ga Rekonstruktion entwickelt. Die Daten zeigen, daß die erhöhten Reihen sowohl eine fünf- als auch eine sechsfache Periodizität aufweisen. Die Gräben zwischen den erhöhten Reihen weisen stets eine vierfache Periodizität auf und sind von den Reihen vollständig unabhängig.

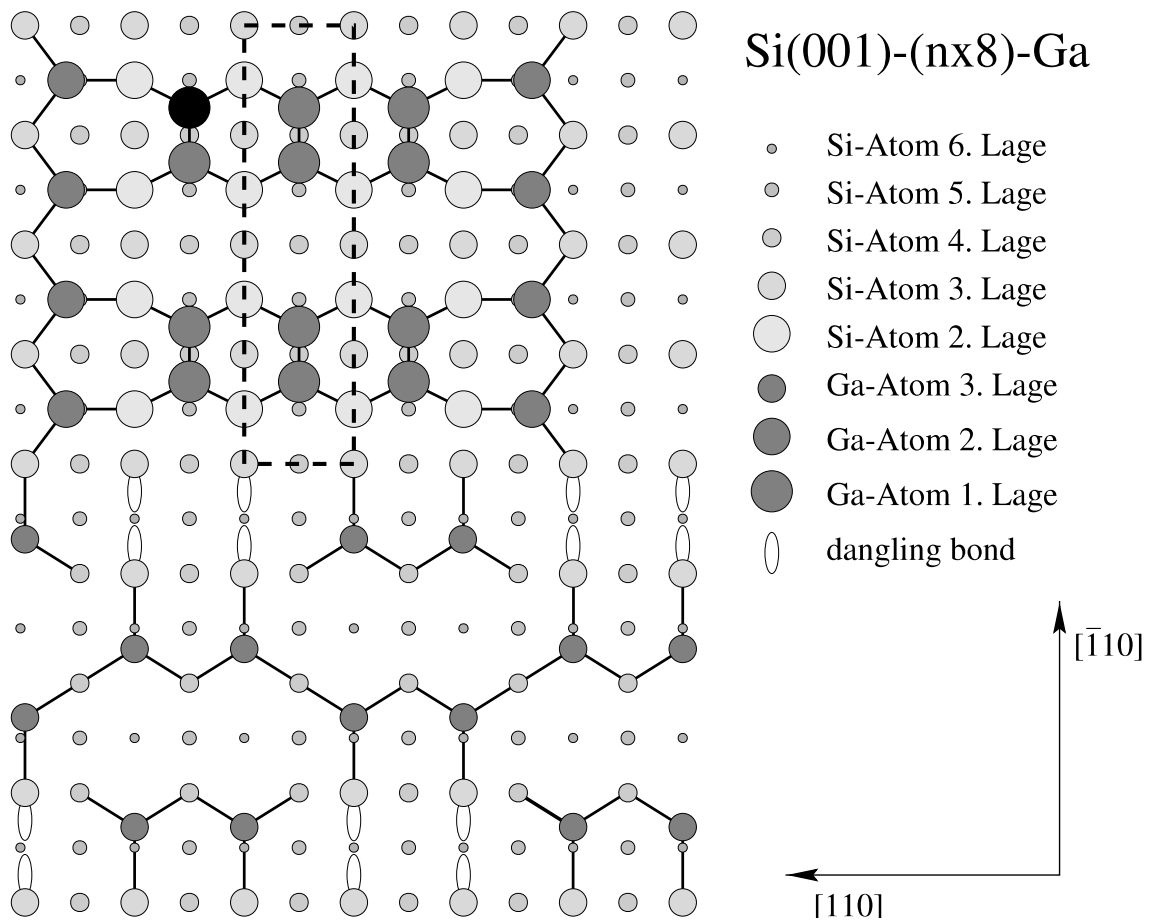


Abbildung 4.38: Strukturmodell der Si(001)(n×8)-Ga Rekonstruktion. Die obere Hälfte der Abbildung zeigt das Modell für die (5×4)- und (6×4)-Bildungsblöcke der erhöhten Reihen, die untere Hälfte zeigt das Modell der (4×4)-rekonstruierten Gräben zwischen den Reihen. Die Orientierung des Kristalles ist durch die Vektoren rechts unten angegeben. Eine Erläuterung des Strukturmodelles wird im Text gegeben.

In Abbildung 4.38 ist das anhand unserer Meßergebnisse entwickelte Strukturmodell der Si(001)(n×8)-Ga Rekonstruktion dargestellt. Der gezeigte Ausschnitt ist sechs Oberflächen-Gitterkonstanten ( $a_{Si}$ ) breit und acht hoch. In der oberen Hälfte der Abbildung ist das Strukturmodell für die erhöhten Reihen, in der unteren das Strukturmodell für die Gräben zu sehen. Beide sind  $4a_{Si}$  hoch.

Der hier gezeigte Bildungsblock ist  $6a_{Si}$  breit, entspricht also dem im vorigen Abschnitt gezeigten Bildungsblock mit  $6a_{Si}$  Breite, auf dem bei der Abbildung der besetzten Zustände sechs Maxima zu erkennen sind (siehe Abbildung 4.30). Wird das gestrichelt markierte Rechteck aus dem Modell entfernt und die beiden übriggebliebenen Teile zusammengefügt, so entsteht das Strukturmodell mit  $5a_{Si}$  Breite, welches den Bildungsblöcken entspricht, die mit vier Maxima abgebildet werden.

Im folgenden wird der Aufbau des Bildungsblockes mit  $6a_{Si}$  Breite ausführlich erklärt. An der Rekonstruktion der Reihen sind zwei Lagen Si beteiligt. Die untere Lage (als Si-Atom 3. Lage in der Abbildung bezeichnet) hat ihre freien Bindungen in der  $[110]$ -Ebene, sie sind in der Zeichenebene parallel zur  $[\bar{1}10]$ -Achse ausgerichtet. Die obere Lage (als Si-Atom 2. Lage bezeichnet) besteht aus 16 quadratisch angeordneten Si-Atomen, deren Bindungen zu den Ga-Atomen entlang der  $[110]$ -Achse verlaufen. Auf den 16 Atomen der obersten Si-Lage befinden sich sechs Ga-Dimere. Diese Ga-Dimere binden zu jeweils vier Si-Atomen, so daß sämtliche Bindungen des Galliums abgesättigt sind. Von den freien Bindungen der Si-Atome der obersten Lage bleiben nur jeweils vier an den äußeren Atomen übrig. Die Ausrichtung der Ga-Dimere in  $[\bar{1}10]$ - anstatt in  $[110]$ -Richtung ist anhand der Meßergebnisse nicht eindeutig festzulegen. Diese Ausrichtung der Dimere erscheint aber wahrscheinlicher, da bei anderer Orientierung die Bindungswinkel der Si-Atome zu den Ga-Dimeren wesentlich mehr von den Standardbindungswinkeln abweichen und es somit zu einer stärkeren Verspannung der Oberfläche und damit einer erhöhten Oberflächenenergie käme. Die restlichen freien Bindungen der obersten Si-Lage werden durch Ga-Atome abgesättigt, die (als Ga-Atom 2. Lage bezeichnet) zwei Bindungen zu der unteren Si-Lage und eine Bindung zur oberen Si-Lage ausbilden. Hiermit sind sämtliche freien Bindungen innerhalb des Bildungsblockes abgesättigt. Die freien Bindungen der Si-Atome der unteren Lage werden in dem Strukturmodell für die Gräben betrachtet. In den STM-Bildern sind drei unterschiedlich hohe Bereiche entlang der Bildungsblöcke zu erkennen (siehe Höhenlinien in Abbildung 4.30). Diese sind in dem Strukturmodell durch die Ga- und Si-Atome der Lagen 1 bis 3 wiedergegeben. Die einzelnen Bausteine des Strukturmodelles, Ga-Dimere und Ga-Atome, die an zwei Si-Atome einer und ein Si-Atom einer höhergelegenen Si-Lage binden, sind bereits aus diversen anderen Strukturmodellen für Elemente der Hauptgruppe III auf Elementen der IV. Hauptgruppe (z.B. Ge(001)( $5 \times 4$ )-In, Si(001)( $3 \times 4$ )-In [4]) bekannt.

Die Gräben zeigen eine  $(4 \times 4)$ -Periodizität. Im oberen Bereich des Strukturmodelles für die Gräben befinden sich die Si-Randatome der Reihen (Si-Atom der 3. Lage). Diese haben noch freie Bindungen, die entlang der  $[1\bar{1}0]$ -Richtung in die Gräben hineinzeigen. Die nächste Reihe von Si-Atomen der 3. Lage, die in den Gräben parallel zu den Reihen verläuft ist nur halb besetzt. Nach jeweils zwei Si-Atomen in dieser Reihe fehlen jeweils zwei. Anstelle dieser zwei fehlenden Si-Atome befinden sich im Strukturmodell jeweils zwei Ga-Atome. Diese Ga-Atome binden zu je zwei Si-Atomen der 4. Lage und einem der freien Bindungen der Randatome der Reihen. In der nächsten Reihe von Si-Atomen befinden sich keine Si-Atome der 3. Lage. Stattdessen gibt es hier wiederum Ga-Atome (der 3. Lage), die zu zwei Si-Atomen der 4. Lage und einem der Si-Atome der 3. Lage, die in der darüberliegenden Reihe von Si-Atomen existieren, binden. Auf zwei solcher Ga-Atome folgen jeweils zwei Leerstellen. Diese werden durch Ga-Atome besetzt, die zu

Si-Atomen der 3. Lage in der darunterliegenden Reihe von Si-Atomen binden. Somit entsteht in der Mitte des Grabens eine Gleitspiegellinie für die Rekonstruktion des Grabens. Durch dieses Strukturmodell lassen sich alle Beobachtungen aus den STM-Bildern erklären. In den Bildern der besetzten Zustände wurde eine periodische Abfolge von zwei Erhöhungen und zwei fehlenden Erhöhungen entlang der Ränder der erhöhten Reihen gefunden, wobei der Abstand der Erhöhungen voneinander jeweils  $1a$  betrug. In diesem Strukturmodell werden diese Erhöhungen durch die freien Bindungen der Si-Atome (dangling bond) wiedergegeben. Eventuell dimerisieren die beiden freien Bindungen und sind somit als eine Erhöhung in der Abbildung der besetzten Zustände zu erkennen. Die eine relativ breite Erhöhung, die mit  $2a$ -Periodizität in der Mitte der Gräben bei positiver Probenspannung gesehen wurde, entspricht in dem Modell der Position zwischen den beiden Ga-Atomen in der Mitte des Grabens, die zu den Si-Atomen der 3. Lage binden. Hierbei wird nicht ein einzelnes leeres Orbital der Ga-Atome abgebildet. In den STM Bildern wurde ein leicht Zick-Zack-artiger Verlauf der Erhöhungen in der Mitte der Gräben beobachtet (in Abbildung 4.32 schwach zu erkennen), was durch dieses Modell erklärt wird. Ein weiterer sehr deutlicher Hinweis auf die Richtigkeit dieses Modells für die Gräben ist, daß der Bereich der Mitte des Grabens bis zu der ersten Reihe der Si-Atome der 2. Lage einen Teil einer  $\{115\}$ -Fläche ausmacht. Das Vorhandensein bzw. Fehlen der Si-Atome der 3. Lage stellt genau die zwei möglichen Konfigurationen der idealen  $\{115\}$ -Fläche dar (siehe C.2.2). Somit würde ein periodisches Aufeinandersetzen dieses Blockes zu einer  $\{115\}$ -Facette führen. Genau dieses Aufeinandersetzen, welches zu eine  $\{115\}$ -Facette führt wurde in Abbildung 4.34 beobachtet.

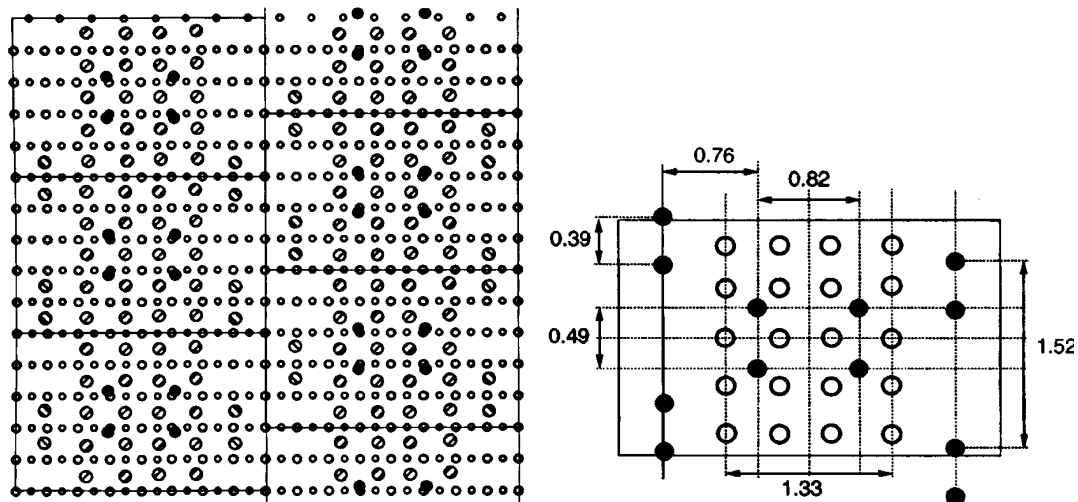


Abbildung 4.39: Strukturmodell der Si(001)( $n \times 8$ )-Ga Rekonstruktion nach Nakada *et al.* [74,75]. Die linke Abbildung zeigt das Strukturmodell, die rechte zeigt die Positionen und Abstände der Ga-Atome. Eine Erläuterung des Strukturmodelles wird im Text gegeben.

Die sich aus dem Strukturmodell ergebende Ga-Bedeckung liegt bei  $0.71\text{ML}$ , ist also etwas geringer, als die des Modells von Nakada *et al.* [74], die bei  $0.75\text{ML}$  liegt. Beide Bedeckungen liegen jedoch im Rahmen der experimentell bestimmten Bedeckungen, da



bei der experimentellen Ermittlung der Ga-Bedeckung große Fehler auftreten können. Das Modell von Nakada *et al.* ist in Abbildung 4.39 dargestellt. Dieses Modell besteht aus einer völlig unrekonstruierten Si(001)-Lage, auf die die Autoren an den Positionen, an denen sie in ihren STM-Bildern der besetzten Zustände Erhöhungen gesehen haben, Ga-Atome positioniert haben. Um die Bedeckung der Ga-Atome in den Bereich zu bringen, der experimentell ermittelt wurde, gehen Nakada *et al.* davon aus, daß die erhöhten Reihen aus einer vollständigen Ga-Lage bestehen und die in den Abbildungen zu sehenden Maxima durch weitere Ga-Atomen einer zweiten Ga-Lage hervorgerufen werden. Diese Ga-Atome liegen direkt über vier anderen Ga-Atomen, auf mögliche Bindungen zu ihren vier nächsten Nachbarn gehen die Autoren nicht weiter ein, außer daß sie feststellen, daß der Bindungsabstand sich deutlich von dem in elementarem Ga unterscheidet [74]. Da diese Rekonstruktion, sowohl bei Nakada als auch bei den hier gezeigten Experimenten, bei Temperaturen von etwa 580°C entsteht, muß die Ga-Ga-Bindung nahezu ebenso stark sein, wie eine Ga-Si-Bindung, da schon bei leicht höheren Temperaturen Ga-Desorption einsetzt. In ihren beiden Veröffentlichungen zu dieser Rekonstruktion zeigen die Autoren nur ein Bild der - wie sie es nennen - (8×5)-Rekonstruktion, und dieses wurde bei negativer Tunnelspannung aufgenommen. Das Strukturmodell von Nakada gibt zwar die Periodizitäten und Erhöhungen der Abbildungen der besetzten Zustände wieder, ist aber außerstande die Abbildungen der unbesetzten Zustände zu erklären. Auch ist eine Erklärung der Entstehung von Facettenflächen, wie sie in Abbildung 4.34 gezeigt wurde, nicht möglich. Somit ist anhand der im vorigen Abschnitt gezeigten STM-Bilder auszuschließen, daß das Modell von Nakada *et al.* richtig ist.

Die beiden von Bourguignon bereits 1988 anhand seiner RHEED-Untersuchungen vorgeschlagenen Modelle [68] sind mit den STM-Bildern überhaupt nicht vereinbar, wie schon Sakama *et al.* [80] gezeigt haben.

## 4.9 Hochindizierte Flächen: Si(115)

Die Si(115)-Fläche wurde in der Literatur noch nicht eingehend untersucht. Sie wird nur in wenigen Veröffentlichungen erwähnt, und die Ergebnisse dieser Veröffentlichungen sind nicht konsistent. Ranke veröffentlichte bereits 1990 zwei Strukturmodelle für die reinen (115)-Flächen von Silizium und Germanium [81]. Er weist jedoch schon in seiner Veröffentlichung darauf hin, daß seine Strukturvorschläge nicht ausreichend durch experimentelle Befunde belegt sind, da zu dieser Zeit nur LEED-Untersuchungen von Olshanetsky *et al.* [18, 19] vorlagen und diese nur eine (3×1)-Periodizität zeigen. In einer weiteren Arbeit untersuchen Ranke und Xing Wasseradsorption auf verschiedenen hochindizierten Flächen, unter anderem auch Si(115) [82]. In dieser Arbeit wird jedoch nicht weiter auf das Strukturmodell eingegangen. Ueda *et al.* haben 1985 Stufenstrukturen auf der Si(115)-Fläche untersucht, die durch, mittels Oxidation erzeugter, Stapelfehler hervorgerufen wurden [83]. Allerdings zeigen sie weder ein Strukturmodell - sondern nur die ideal terminierte Fläche - noch verweisen sie auf Literatur, in der ein solches Strukturmodell gezeigt wird.

Im Widerspruch zu den bisher aufgeführten Arbeiten steht die Arbeit von Baski

*et al.*, in der die Strukturen der Siliziumoberflächen zwischen (001) und (111) systematisch untersucht wurden [23]. Baski *et al.* finden in ihren STM-Untersuchungen auf der Si(115)-Fläche eine komplizierte Struktur bestehend aus (114)- (117)- und (115)-Facettenflächen die eine (2×5)-Periodizität aufweisen. Sie geben ein Strukturmodell für eine Si(115)(2×2)-Struktur an, die Teil ihrer Gesamtstruktur ist.

Gai *et al.* haben im Rahmen ihrer umfangreichen Untersuchungen von hochindizierten Si- und Ge-Flächen auch die Ge(115)-Fläche untersucht [84]. Hierbei haben sie festgestellt, daß die Ge(115)-Fläche nach wiederholten Sputter-Anneal-Zyklen vollständig in (113)- und (117)-Facetten zerfällt. Zu Beginn dieser wiederholten Zyklen ließen sich auf der Oberfläche auch ebene (115)-Flächen finden. Diese Bereiche wurden mittels STM untersucht. Es wurde eine c(3×1)-Rekonstruktion gefunden und ein Strukturmodell hierfür aufgestellt.

Interessant sind im Rahmen dieser Arbeit auch die Untersuchungen von Gai *et al.* über die Ga-Adsorption auf Ge(001) [85]. Die Autoren finden hier nur eine Rekonstruktion, die sogenannte Ge(001)(7×5.5)-Ga. Die in ihrer Arbeit veröffentlichten STM-Bilder zeigen einige Ähnlichkeit mit den in dieser Arbeit gezeigten Bildern der Si(001)(n×8)-Ga Rekonstruktion. Auch in dieser Rekonstruktion existieren erhöhte Reihen und Gräben zwischen den Reihen. Auch in dem Strukturmodell, welches die Autoren für diese Rekonstruktion vorschlagen, können die Gräben als Teil einer {115}-Facettenfläche interpretiert werden. Somit existiert ein Hinweis, daß die Ge(115)-Fläche durch Ga-Adsorption stabilisiert werden könnte.

Die Si(115)-Fläche wurde bereits als Substrat für Wachstumsexperimente von SiC [86], ZnS [87] und Al [88] verwendet.

### 4.9.1 Präparation

Die verwendeten Si(115)-Proben wurden von Frau G. von Appen in der HASYLAB-Kristallwerkstatt geschnitten. Die Größe der Proben war 10mm × 6mm × 1mm. Aufgrund der besonderen Dicke der Proben mußte der Aufbau des Probenplättchens für das Heizen durch direkten Stromfluß (siehe Abbildung 3.3) leicht modifiziert werden. Das Ta-Blech mit dem aufgedruckten Ta-Streifen wurde durch ein etwas dickeres Ta-Blech (0.1mm) ersetzt, welches so gebogen wurde, daß es die Probe festhält. Nach dem gründlichen Ausgasen der Proben bei steigenden Temperaturen bis 900°C im Vakuum wurden die Proben zur Reinigung mehrere Male für 20 Sekunden auf Temperaturen von 1100°C erhitzt und dann schnell auf 900°C abgekühlt. Das Abkühlen der Si(115)-Proben auf Raumtemperatur erfolgte in einem Zeitraum von 30-40min. Das langsame Abkühlen der Proben ist für die Ausbildung einer geordneten Überstruktur bei dieser Probe zwingend notwendig. Zwei LEED-Bilder der dermaßen präparierten Si(115)-Probe sind in Abbildung 4.40 zu sehen.

Das linke der beiden LEED-Bilder wurde bei 59.3eV aufgenommen. Drei Reflexe ganzzahliger Ordnung sind indiziert. Die beiden großen Maschen geben jeweils eine (1×1)-Einheitszelle an. In der linken der beiden (1×1)-Maschen ist zu erkennen, daß innerhalb der Masche zwei Reflexe auf einer der beiden Diagonalen liegen. Eine Auswertung des LEED-Bildes zeigt, daß sich diese genau auf  $\frac{1}{3}$ -Positionen befinden. Es handelt sich also um eine (3×1)-Rekonstruktion, die um genau eine Gitterkonstante

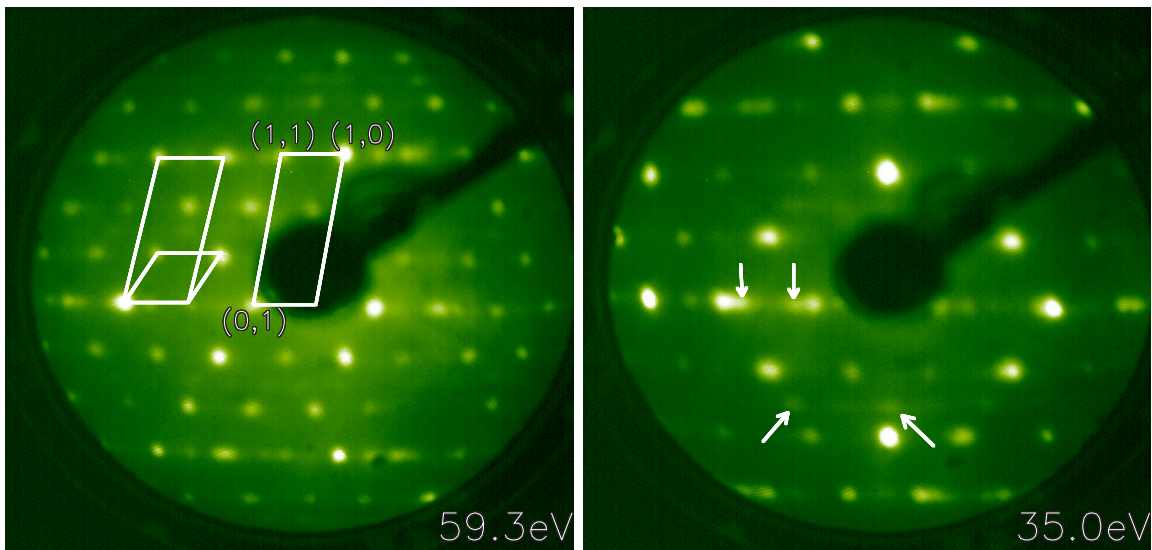


Abbildung 4.40: LEED-Bilder der Si(115) $\left(\frac{3}{1} \ 0\right)$ -Rekonstruktion. Im linken LEED-Bild sind drei ganzzahlige Reflexe indiziert. Eine  $(1 \times 1)$ -Einheitszelle und eine Einheitszelle der  $\left(\frac{3}{1} \ 0\right)$ -Rekonstruktion sind eingezeichnet. Sowohl im linken als auch im rechten LEED-Bild sind zusätzliche Reflexe zu erkennen, die nicht durch die  $\left(\frac{3}{1} \ 0\right)$ -Rekonstruktion erzeugt werden. Die Positionen von vier derartigen Reflexen werden im rechten LEED-Bild durch Pfeile markiert. Die Energien bei denen die LEED-Bilder aufgenommen wurden, sind rechts unten in den jeweiligen Bildern angegeben.

in der im reziproken Raum kürzeren Richtung der Einheitszelle ( $[\bar{1}10]$ ) gesichert ist. Diese Rekonstruktion läßt sich in der Matrix-Schreibweise mit  $\left(\frac{3}{1} \ 0\right)$  angeben. Eine Einheitszelle dieser Rekonstruktion ist ebenfalls eingezeichnet.

In dem LEED-Bild existieren noch einige schwache zusätzliche Reflexe, die nicht zu der  $\left(\frac{3}{1} \ 0\right)$ -Rekonstruktion gehören. Diese Reflexe liegen alle auf ganz- und  $\frac{1}{2}$ -zahlig indizierten Linien in  $[\bar{1}10]$ -Richtung. In dem LEED-Bild rechts, das bei niedrigerer Energie (35.0eV) aufgenommen wurde, sind die zusätzlichen Reflexe deutlicher zu erkennen und die Position einiger dieser Reflexe ist durch Pfeile gekennzeichnet. Bei Variation der Energie "wandern" die Reflexe entlang der  $[\bar{1}10]$ -Richtung mit anderer Geschwindigkeit, als die Reflexe der  $\left(\frac{3}{1} \ 0\right)$ -Rekonstruktion. Dieses Verhalten kennzeichnet Facettenreflexe (siehe Abbildung 2.2). Anhand der Richtung der Bewegung der Facettenreflexe läßt sich schließen, daß auf der Probenoberfläche Facettenflächen existieren müssen, deren Oberflächennormale die Form  $(n\ n\ m)$  hat. Da neben den zusätzlichen Reflexen ganzzahliger Ordnung auch solche mit  $\frac{1}{2}$ -zahliger Ordnung existieren, müssen diese Facettenflächen  $(2 \times x)$ -rekonstruiert sein.

#### 4.9.2 STM-Untersuchungen der Si(115)-Fläche

Die bei diesen Experimenten beobachteten LEED-Bilder stimmen mit den von Olshanetsky *et al.* [18] beobachteten überein, die von diesen Autoren vereinfachend als einer  $(3 \times 1)$ -Rekonstruktion zugehörig beschrieben wurden. In direktem Widerspruch hierzu stehen die STM-Untersuchungen von Baski *et al.* [23], die nur eine fünffache

”quasiperiodische” Anordnung auf der Si(115)-Oberfläche gefunden haben. Um diese Widersprüche aufzuklären und ein Strukturmodell für die Rekonstruktion aufzustellen, wurden STM-Untersuchungen an der Si(115)-Probe durchgeführt.

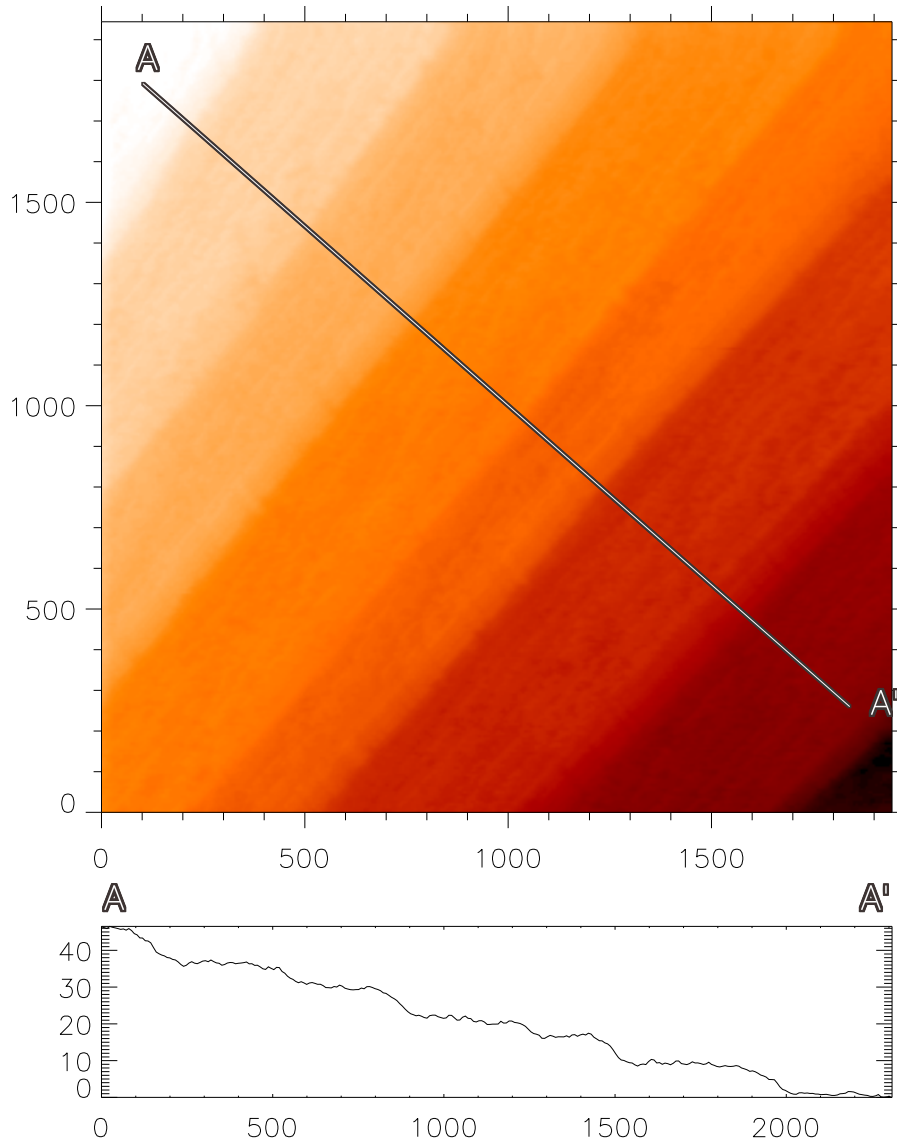


Abbildung 4.41: Ein STM-Bild der reinen Si(115)-Oberfläche. Die Abbildung entstand bei  $U_B=0.89\text{V}$  und  $I_T=1.61\text{nA}$ . Unterhalb der Abbildung ist ein Höhenprofil entlang der Linie  $\overline{AA'}$  dargestellt. Sowohl die Achsenbeschriftung des STM-Bildes als auch die des Höhenprofils liegt in Ångström vor.

Abbildung 4.41 zeigt ein  $1950\text{Å} \times 1950\text{Å}$  großes STM-Bild der Si(115)-Probe. In der Abbildung sind  $200\text{-}400\text{Å}$  breite ebene Terrassen zu erkennen, die in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung wesentlich länger sind. Die einzelnen Terrassen sind nicht durch Stufenkanten sondern vielmehr durch Facettenflächen voneinander getrennt. Dies ist auch in dem Höhenprofil entlang der Linie  $\overline{AA'}$  zu erkennen, das unterhalb des STM-Bildes dargestellt ist. Der Höhenunterschied zwischen den beiden Terrassen in der Nähe des Punktes  $A'$  beträgt etwa  $8\text{Å}$  und wird in etwa  $150\text{Å}$  überwunden. Diese grobe Abschätzung reicht nicht

aus, um die Richtung der Facettenfläche zu bestimmen. Der sich ergebende Winkel von  $\arctan \frac{8}{150} = 3.05^\circ$  zeigt jedoch, daß es sich eindeutig um eine echte Facettenfläche und nicht um eine mögliche Fehlabbildung einer Stufenkante durch eine stumpfe Spitze handelt.

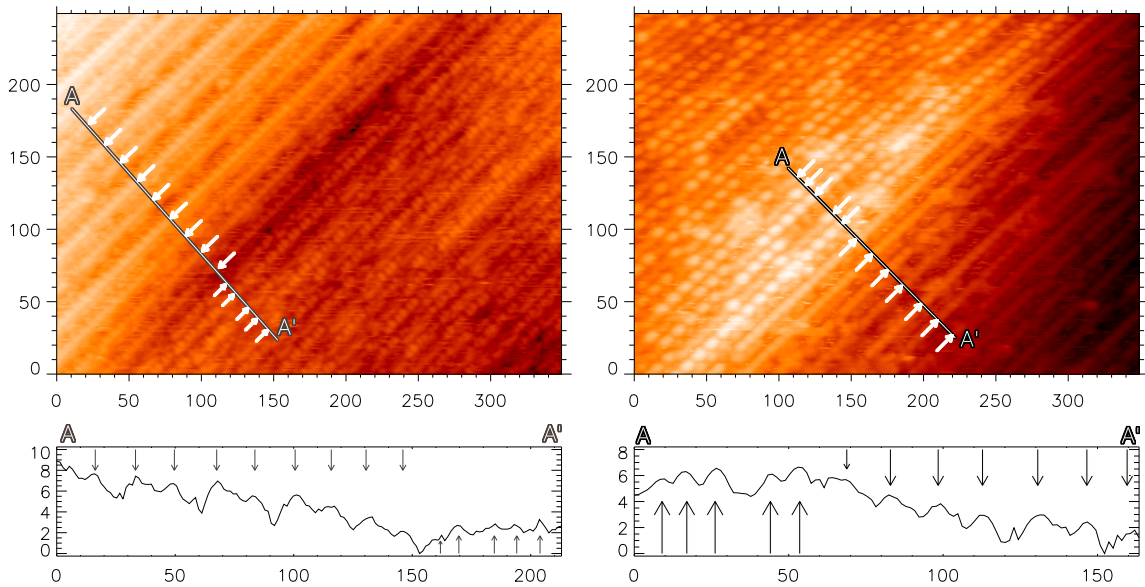


Abbildung 4.42: Abbildungen der (115)-Fläche mit Facettenfläche. Das linke Bild wurde bei  $U_B=1.27\text{V}$  und  $I_T=1.25\text{nA}$ , das rechte bei  $U_B=-2.17\text{V}$  und  $I_T=2.19\text{nA}$  aufgenommen. Die Höhenprofile entlang der Linie  $\overline{AA'}$  sind unterhalb des jeweiligen STM-Bildes dargestellt. Die Positionen der parallel zur  $[\bar{1}10]$ -Richtung verlaufenden Reihen der Rekonstruktionen sind sowohl in den STM-Bildern als auch in den Höhenprofilen durch Pfeile markiert. Die Achsenbeschriftungen sind jeweils in Ångström angegeben.

Die Facettenflächen wurden näher untersucht, um ihre Orientierung zu bestimmen. Abbildung 4.42 zeigt zwei  $400\text{Å} \times 250\text{Å}$  große STM-Bilder, auf denen sowohl eine Facettenfläche als auch eine ebene (115)-Terrasse zu sehen sind. Das linke der beiden Bilder wurde bei  $U_B=0.89\text{V}$  aufgenommen, zeigt also die unbesetzten Zustände der Probe. In dem rechten unteren Teil des Bildes ist eine ebene Si(115)-Terrasse zu sehen. Die Rekonstruktion ist in dieser Abbildung kaum zu erkennen, es lassen sich jedoch Reihen parallel zur  $[\bar{1}10]$ -Richtung ausmachen. Auch die Facettenfläche im linken oberen Teil des Bildes ist eben und rekonstruiert. Hier sind ebenfalls Reihen parallel zur  $[\bar{1}10]$ -Richtung zu erkennen. Eine Linie  $\overline{AA'}$ , die senkrecht zur  $[\bar{1}10]$ -Richtung verläuft, ist in der Abbildung eingezeichnet. Die Schnittpunkte der Reihen der beiden rekonstruierten Flächen mit der Linie zwischen den Punkten A und A' sind durch Pfeile markiert. Unterhalb des STM-Bildes ist das Höhenprofil entlang der Linie  $\overline{AA'}$  gezeigt. Auch hier sind die Positionen der Reihen der Rekonstruktionen der beiden Flächen durch Pfeile markiert. Der Winkel zwischen den beiden Flächen ergibt sich hier zu  $\arctan \frac{8}{150} = 3.05^\circ$ . Die Abstände zwischen den Rekonstruktionsreihen auf der (115)-Terrasse betragen etwa  $10\text{Å}$ , die auf der Facettenfläche  $16\text{Å}$ . Das rechte STM-Bild in Abbildung 4.42 wurde bei  $U_B=-2.17\text{V}$  aufgenommen, zeigt also die besetzten Zustände der Probe. In diesem Bild befindet sich die (115)-Terrasse im linken oberen

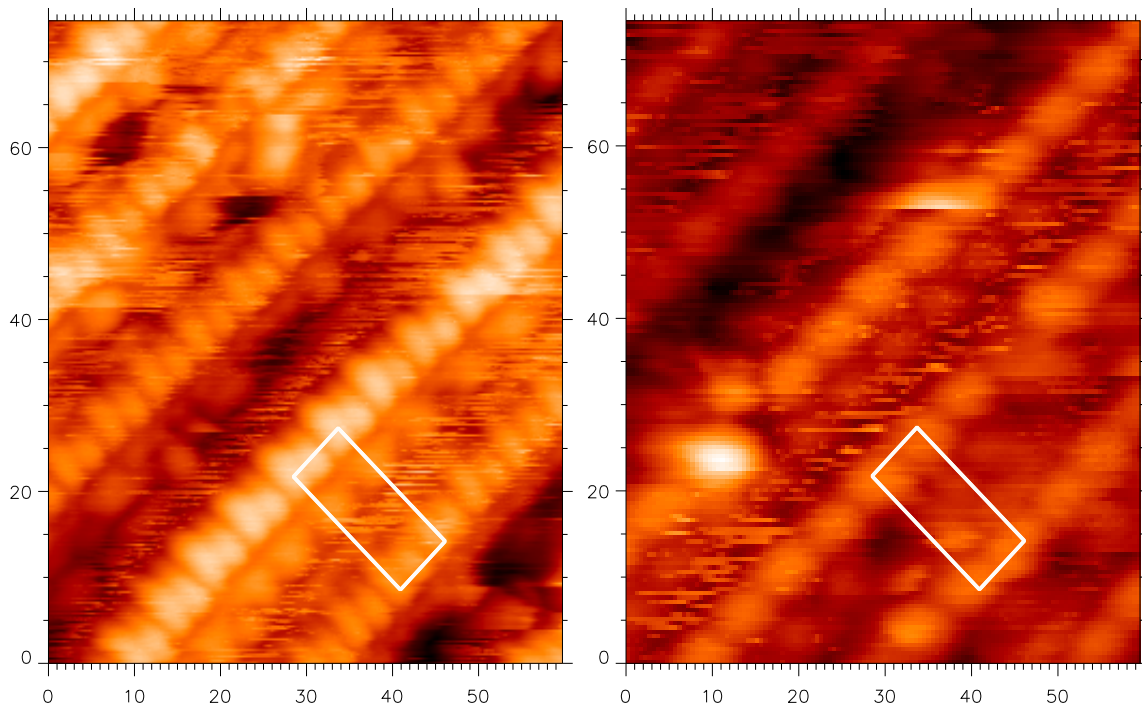


Abbildung 4.43: STM-Bilder der Facettenfläche auf der Si(115)-Probe. Das linke Bild wurde bei  $U_B=1.27\text{V}$  und  $I_T=1.25\text{nA}$  und das rechte bei  $U_B=-1.98\text{V}$  und  $I_T=0.47\text{nA}$  aufgenommen. In beiden Bildern ist jeweils eine Einheitszelle der Rekonstruktion markiert. Die Achsenbeschriftung ist jeweils in Ångström angegeben.

Teil des Bildes, die Facettenfläche im rechten unteren. Die Rekonstruktion der (115)-Fläche ist hier wesentlich besser zu erkennen. Auch in der Abbildung der besetzten Zustände sind sowohl bei der Rekonstruktion der (115)- als auch der Facettenfläche Reihen parallel zur  $[1\bar{1}0]$ -Richtung zu sehen. Hier wurde ebenfalls eine Linie  $\overline{AA'}$  senkrecht zur  $[1\bar{1}0]$ -Richtung gezogen und die Schnittpunkte der Linie mit den Reihen der Rekonstruktionen sind mit Pfeilen markiert. Diese Pfeile befinden sich ebenfalls im Höhenprofil entlang  $\overline{AA'}$ , welches unterhalb des STM-Bildes gezeigt ist. Der Winkel zwischen den Flächen ergibt sich hier zu  $\arctan \frac{6}{160} = 3.43^\circ$ , die Abstände zwischen den Rekonstruktionsreihen betragen hier ebenfalls etwa  $10\text{Å}$  bei der (115)- und  $16\text{Å}$  bei der Facettenfläche.

In Abbildung 4.43 werden zwei  $60\text{Å} \times 75\text{Å}$  große STM-Bilder der Rekonstruktion der Facettenflächen gezeigt. Das linke der beiden Bilder wurde bei positiver, das rechte bei negativer Probenspannung aufgenommen. In beiden Bildern ist jeweils eine Einheitszelle eingezeichnet. Die Einheitszelle ist etwa  $7.8\text{Å} \times 16.2\text{Å}$  groß und rechtwinklig.

Anhand dieser Daten kann die Orientierung der Facettenfläche bestimmt werden. Der Vektor  $[1\bar{1}0]$  liegt in der Facettenebene, so daß die Normale die Form (nmm) haben wird, wie auch schon die LEED-Untersuchungen gezeigt haben. In Tabelle C.2 im Anhang sind die Winkel einiger ausgewählter hochindizierter (nmm)-Flächen zur (001)- und (111)-Ebene angegeben. Anhand der Tabelle kann der Winkel der jeweiligen Flächen zu der (115)-Fläche bestimmt werden und ergibt für die (114)-Fläche einen Winkel von  $3.68^\circ$ , für die (116)-Fläche  $2.53^\circ$  und  $4.37^\circ$  für die (117)-Fläche. Die Win-

(nmm)	$\angle(\text{nmm}, 115) [^\circ]$	$[a_1, a_2, a_3] \times [b_1, b_2, b_3] [a_{Si} \times a_{Si}]$	$\angle(\vec{a}, \vec{b}) [^\circ]$	$d_{\perp[\bar{1}10]} [\text{\AA}]$
114	3.68	$\frac{1}{2}[\bar{1}10] \times [\bar{2}21]$	90.00	16.35
115	0.00	$\frac{1}{2}[\bar{1}10] \times \frac{1}{2}[\bar{2}31]$	100.89	10.01
116	2.53	$\frac{1}{2}[\bar{1}10] \times [\bar{3}31]$	90.00	23.76
117	4.37	$\frac{1}{2}[\bar{1}10] \times \frac{1}{2}[\bar{3}41]$	97.97	13.75
STM	3-4	$\frac{1}{2}[\bar{1}10] \times [b_1, b_2, b_3]$	90	16

Tabelle 4.2: Charakteristische Werte einiger hochindizierter Flächen in der Nähe der (115)-Fläche. Hierbei gibt (nmm) die Oberflächennormale und  $\angle(\text{nmm}, 115)$  den Winkel zwischen (nmm) und (115) an,  $\vec{a}$  und  $\vec{b}$  sind die Vektoren, die die  $(1 \times 1)$ -Einheitszelle der idealen (nmm)-Oberfläche aufspannen und  $\angle(\vec{a}, \vec{b})$  der Winkel zwischen diesen beiden Vektoren. Mit  $d_{\perp[\bar{1}10]}$  ist die Periodizitätslänge der Oberfläche senkrecht zur  $[\bar{1}10]$ -Richtung bezeichnet, die dem Abstand der in den STM-Bildern gemessenen Reihen der Rekonstruktionen entspricht. Der Abstand ergibt sich aus  $|\vec{b}| \cdot \cos(\angle(\vec{a}, \vec{b}) - 90^\circ)$ . In der untersten Zeile sind die aus der Auswertung der STM-Bilder ermittelten Werte für die vorliegende Facettenfläche angegeben.

kel zu den übrigen (nmm)-Flächen sind wesentlich größer, als der aus den STM-Bildern ermittelte Winkel, der etwa zwischen  $3^\circ$  und  $4^\circ$  liegt. Es gibt noch eine unendliche Anzahl von Flächen mit höheren Indizes, wie zum Beispiel  $(2 \ 2 \ 13)$  mit einem Winkel von  $3.52^\circ$  zur (115)-Fläche. Diese haben jedoch sehr große Einheitszellen, bei denen der eine Einheitszellenvektor jeweils  $\frac{1}{2}[\bar{1}10]$  ist, der andere Vektor ist wesentlich länger. Der aus den STM-Bildern ermittelte Abstand von etwa  $16 \text{\AA}$  zwischen den Reihen der Rekonstruktion schränkt diese Länge jedoch auf einen ganzzahligen Teiler dieser  $16 \text{\AA}$  ein.

In der Tabelle 4.2 sind einige charakteristische Werte der hochindizierten Flächen in der Nähe der (115)-Fläche angegeben. Ein Vergleich der dort aufgeführten Werte mit den aus den STM-Bildern ermittelten zeigt, daß es sich bei der Facettenfläche eindeutig um eine (114)-Fläche handelt. Da die Facettenfläche eine eindeutig rechtwinklige Einheitszelle aufweist, kann es sich nicht um eine (117)-Fläche handeln. Der Winkel zur (115)-Fläche weist ebenso wie die Periodizitätslänge der Oberfläche senkrecht zur  $[\bar{1}10]$ -Richtung eine deutlich größere Abweichung zu den aus den STM-Bildern ermittelten Werten auf, als es für die Werte der (114)-Fläche gilt. Die (116)-Fläche hat zwar ebenfalls eine rechtwinklige Einheitszelle, alle übrigen Werte weichen jedoch noch stärker ab, als die der (117)-Fläche. Somit handelt es sich bei den Facetten um  $(2 \times 1)$ -rekonstruierte (114)-Flächen. Diese Rekonstruktion der (114)-Fläche wurde bereits von Baski *et al.* beobachtet [23].

Abbildung 4.44 zeigt ein  $400 \text{\AA} \times 300 \text{\AA}$  großes STM-Bild der besetzten Zustände der Si(115)  $\begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$ -Rekonstruktion. Es sind deutlich die Reihen parallel zur  $[\bar{1}10]$ -Richtung zu erkennen. Die Ordnung scheint auf den ersten Blick nur sehr kurzreichweitig zu sein. Die Reihen sind nur vier bis zehn Erhöhungen lang, danach folgen Versetzungen der Reihen in  $[\bar{5}5\bar{2}]$ -Richtung. In  $[\bar{5}5\bar{2}]$ -Richtung sind nur selten mehr als zwei Reihen so angeordnet, wie es die  $\begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$ -Rekonstruktion erwarten läßt.

Abbildung 4.45 zeigt, daß der Eindruck der nur kurzreichweitigen Periodizität täuscht. Links in der Abbildung ist ein Ausschnitt der logarithmischen Auftragung

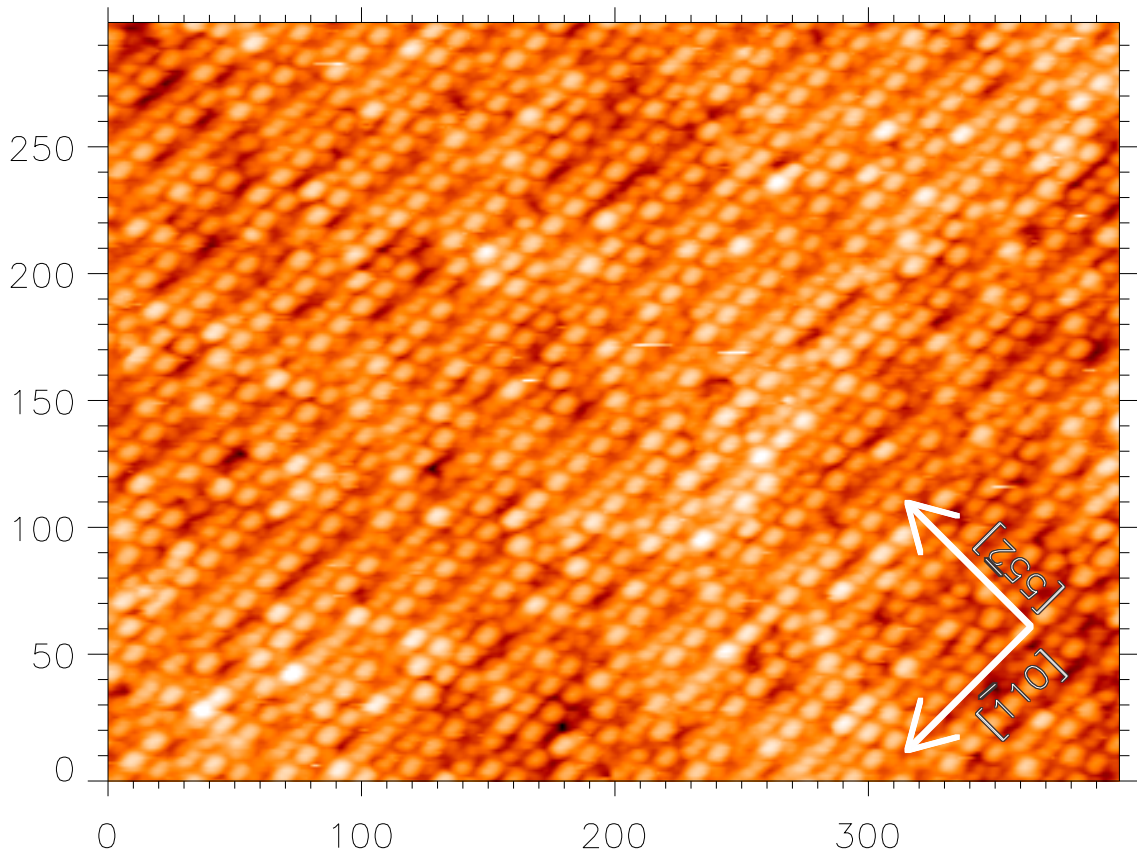


Abbildung 4.44: STM-Bild der besetzten Zustände der  $\begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$ -rekonstruierten Si(115)-Fläche. Das Bild wurde bei  $U_B = -1.62\text{V}$  und  $I_T = 0.62\text{nA}$  aufgenommen. Die Achsenbeschriftung ist in Ångström angegeben.

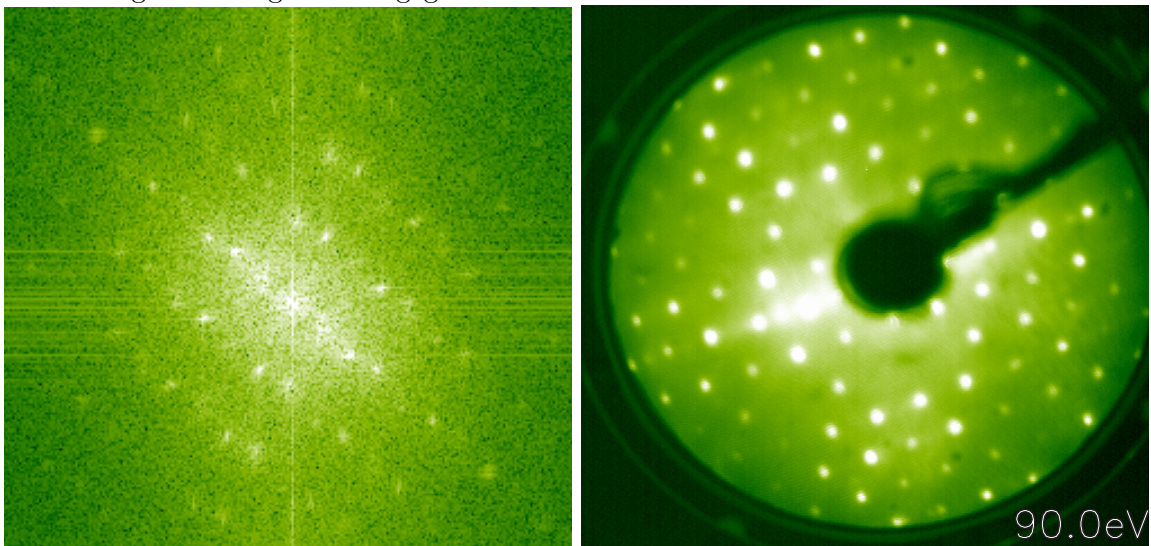


Abbildung 4.45: Gegenüberstellung der Fourier-Transformierten des in [Abbildung 4.44](#) gezeigten STM-Bildes mit einem LEED-Bild der Probe. Die Energie, bei der das LEED-Bild aufgenommen wurde ist rechts unten im Bild angegeben.



der Fourier-Transformierten des in Abbildung 4.44 gezeigten Bildes zu sehen. Die Abbildung zeigt vier Reihen von Maxima in  $[5\bar{5}2]$ -Richtung und neun Maxima in  $[\bar{1}10]$ -Richtung. Zum Vergleich ist rechts neben der Fourier-Transformierten ein LEED-Bild der Si(115) $(\frac{3}{1}\frac{0}{1})$ -Rekonstruktion gezeigt. Die Übereinstimmung ist hervorragend, die Orientierung der Probe vor der LEED-Apparatur ist um etwa  $35^\circ$  gegenüber der im STM verdreht, so daß eines der Bilder um  $35^\circ$  gedreht werden müßte, damit die Achsen übereinstimmen.

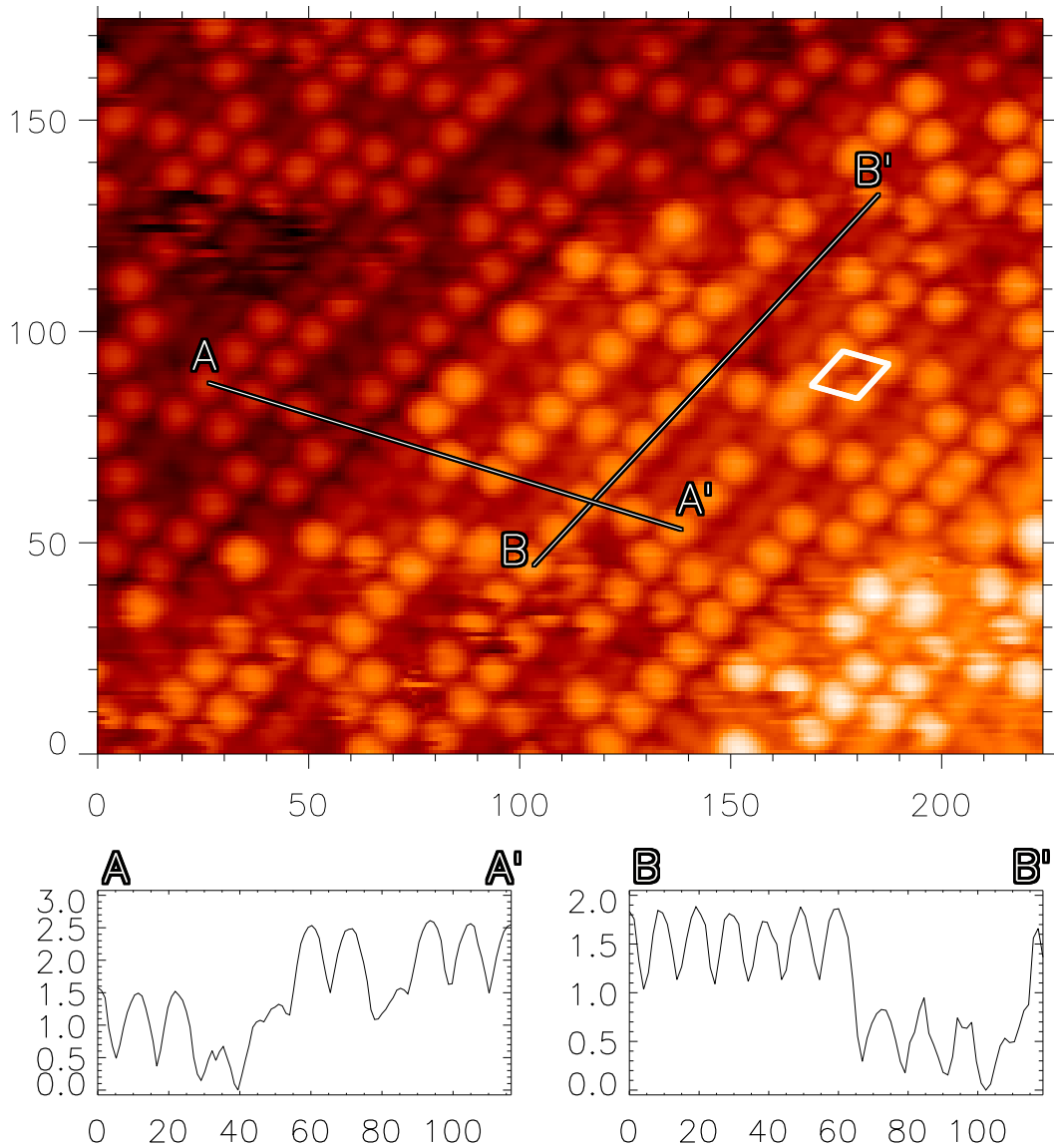


Abbildung 4.46: STM-Bild der unbesetzten Zustände der  $(\frac{3}{1}\frac{0}{1})$ -rekonstruierten Si(115)-Fläche. Eine Einheitszelle der Rekonstruktion ist eingezeichnet. Das Bild wurde bei  $U_B=1.58\text{V}$  und  $I_T=1.16\text{nA}$  aufgenommen. Die Höhenprofile entlang der Linien  $\overline{AA'}$  und  $\overline{BB'}$  sind unterhalb des STM-Bildes gezeigt. Die Achsenbeschriftungen sind alle in Ångström angegeben.

Abbildung 4.46 zeigt ein  $225\text{Å} \times 175\text{Å}$  großes STM-Bild der unbesetzten Zustände

der  $\text{Si}(115)\left(\frac{3}{1} \ 0\right)$ -Rekonstruktion. In der Abbildung sind drei Terrassen der  $\text{Si}(115)$ -Oberfläche zu sehen. Eine  $\left(\frac{3}{1} \ 0\right)$ -Einheitszelle ist eingezeichnet. Zur Verdeutlichung der Struktur wurden Linien zwischen den Punkten  $A$  und  $A'$ , sowie zwischen  $B$  und  $B'$  gezogen und die Höhenprofile entlang dieser Linien unterhalb des STM-Bildes dargestellt. Die Linie  $\overline{AA'}$  verläuft in  $[\overline{141}]$ -Richtung, also parallel zu einem der Einheitsvektoren der  $\text{Si}(115)\left(\frac{3}{1} \ 0\right)$ -Einheitszelle. Die Linie beginnt auf der tiefsten abgebildeten Terrasse. Es sind drei etwa  $1\text{\AA}$  hohe Erhöhungen in einem Abstand von etwa  $11.8\text{\AA}$  zu erkennen. Die Höhe stimmt sehr gut mit der Höhe des größeren der beiden Lagenabstände von  $\text{Si}(115)$  überein ( $\frac{1}{\sqrt{27}}a_{\text{Si}} = 1.09\text{\AA}$ , siehe Anhang C.2.2), der Abstand der Erhöhungen liegt ebenfalls nahe bei dem theoretischen Wert ( $\frac{\sqrt{18}}{2}a_{\text{Si}} = 12.01\text{\AA}$ ). Die vierte Erhöhung entlang der Linie ist nur etwa  $0.25\text{\AA}$  hoch und endet auf der Höhenlinie, auf der die vorigen Erhöhungen beginnen. Der Wert von  $0.25\text{\AA}$  entspricht dem Wert des kleineren der beiden Lagenabstände bei  $\text{Si}(115)$  ( $\frac{1}{4\sqrt{27}}a_{\text{Si}} = 0.27\text{\AA}$ ). Als nächstes folgt die Stufenkante. Diese ist  $1.2\text{\AA}$  hoch. Auf der oberen Terrasse folgen eine  $0.25\text{\AA}$  hohe, zwei  $1\text{\AA}$  hohe, eine weitere  $0.25\text{\AA}$  hohe und schließlich drei weitere  $1\text{\AA}$  hohe Erhöhungen. Die Terrassen der  $\text{Si}(115)\left(\frac{3}{1} \ 0\right)$ -Rekonstruktion sind durch  $\text{Si}(115)$ -Doppellagen voneinander getrennt. Auf den Terrassen koexistieren Bildungsblöcke, die einen kleinen  $\text{Si}(115)$ -Lagenabstand hoch sind mit solchen, die einen Doppellagenabstand hoch sind. Dieses wird durch das Höhenprofil entlang der Linie  $\overline{BB'}$  bestätigt. Die Linie verläuft in  $[\overline{110}]$ -Richtung, also parallel zu der kürzeren Seite der  $(1\times 1)$ -Einheitszelle. Zunächst sind sechs Erhöhungen mit einer Höhe von  $0.9\text{\AA}$  zu sehen. Der Abstand zwischen den einzelnen Erhöhungen beträgt etwas mehr als  $10\text{\AA}$ , was bei der dreifachen Periodizität entlang dieser Richtung zu erwarten war. Danach folgen vier Erhöhungen von  $0.3\text{\AA}$ , deren Basen etwa  $1.5\text{\AA}$  tiefer liegen. Abschließend ist eine hohe Erhöhung zu sehen. Auffällig ist noch, daß die Maxima der tieferen Erhöhungen gegenüber denen der höheren Erhöhungen in  $[\overline{110}]$ -Richtung verschoben sind. Dieses erklärt sich durch den Aufbau der  $(115)$ -Lagen (siehe Abbildung C.9).

### 4.9.3 Strukturmodell der $\text{Si}(115)(3 \ 0 \ -1 \ 1)$ -Rekonstruktion

Anhand der bisher vorgestellten Daten wurde ein Strukturmodell für die  $\text{Si}(115)\left(\frac{3}{1} \ 0\right)$ -Rekonstruktion erstellt.

Das Vorgehen zur Findung des Strukturmodells, sowie das eigentliche Strukturmodell sind in Abbildung 4.47 gezeigt. In der linken Abbildung ist eine Konfiguration der idealen  $\text{Si}(115)$ -Oberfläche dargestellt (vergleiche Anhang C.2.2). Diese Konfiguration kann als periodische Abfolge von zwei Atome breiten  $(001)$ -Terrassen und ein Atom breiten  $(111)$ -Terrassen beschrieben werden. Die Atome die den  $(001)$ -Terrassen zugeordnet sind haben jeweils zwei freie Bindungen, die Atome der  $(111)$ -Terrasse eine freie Bindung. Bei der Ausbildung von Oberflächenrekonstruktionen wird stets die freie Oberflächenenergie minimiert. Wie bereits aus der Literatur bekannt ist und auch die hier vorgestellten Untersuchungen an den  $(103)$ -Flächen gezeigt haben (siehe Abschnitt 4.7), sind hierbei in erster Linie die Minimierung der Anzahl der freien Bindungen und die Minimierung von Verspannungen in der Oberfläche, die durch die Rekonstruktion entstehen können, von Bedeutung. Die  $(1\times 1)$ -Einheitszelle der idea-

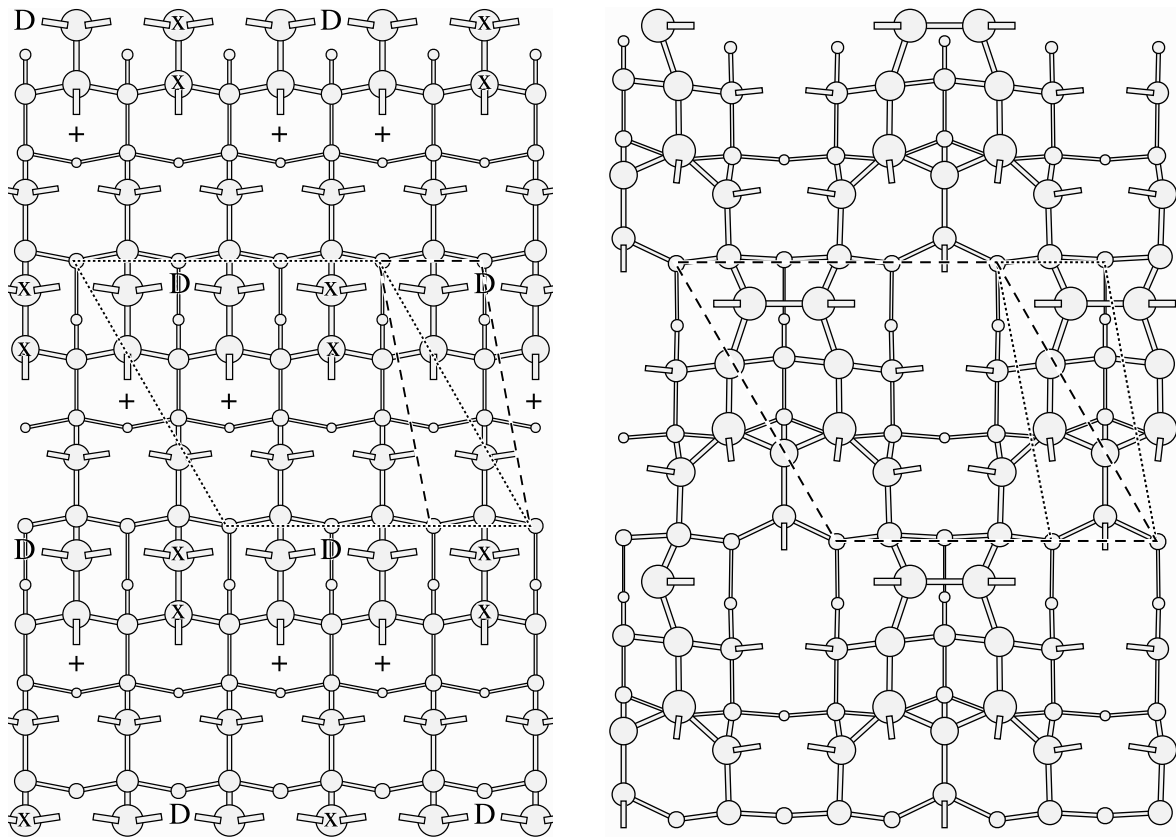


Abbildung 4.47: Strukturmodell der  $\text{Si}(115)\left(\frac{3}{1} \ 0\right)$ -Rekonstruktion. Links ist eine ideal terminierte  $\text{Si}(115)$ -Fläche dargestellt. Die  $(1 \times 1)$ -Einheitszelle ist gestrichelt und eine  $\left(\frac{3}{1} \ 0\right)$ -Einheitszelle ist gepunktet eingezeichnet. Das Strukturmodell der  $\text{Si}(115)\left(\frac{3}{1} \ 0\right)$ -Rekonstruktion ist in der rechten Abbildung dargestellt. Um zu diesem Modell zu gelangen wurden an der idealen Fläche an den mit "X" markierten Positionen Atome entfernt, an den mit "+" markierten Positionen Adatome hinzugefügt und Dimere an den mit "D" markierten Positionen erzeugt.

len Oberfläche ist mit gestrichelten Linien eingezeichnet, die  $\left(\frac{3}{1} \ 0\right)$ -Einheitszelle durch gepunktete Linien. Bei der ideal terminierten Oberfläche befinden sich 15 freie Bindungen in der  $\left(\frac{3}{1} \ 0\right)$ -Einheitszelle. Zur Minimierung der freien Bindungen bietet es sich an, Si-Adatome so anzubringen, daß sie zu zwei Atomen der (001)-Terrasse und einem Atom der (111)-Terrasse binden. Somit sättigen sie drei freie Bindungen ab und haben selber nur eine freie Bindung. Die Positionen dieser Adatome entsprechen denen eines *rebonded steps* auf der  $\text{Si}(001)$ -Fläche und derartige Adatome wurden bereits häufig auf vizinalen und hochindizierten Flächen zwischen (001) und (111) beobachtet [23] und sie traten ebenfalls bei der  $\text{Ge}(103)(4 \times 1)$ -Rekonstruktion auf (Abschnitt 4.3.2). Allein aus dieser Betrachtung heraus böte es sich an, an allen drei in der Einheitszelle vorhandenen Plätzen dieser Art ein Adatom einzusetzen. Bei näherer Betrachtung stellt sich jedoch heraus, daß diese Adatome eine starke Verspannung der Oberfläche zur Folge haben. Daher erweist es sich als günstiger, nur zwei dieser Adatome an den in Abbildung 4.47 mit "+" gekennzeichneten Stellen anzusetzen. Um einen Abbau der auftretenden Verspannungen zu erleichtern, werden die durch "X" markierten Atome

im Strukturmodell entfernt. Die Anzahl der freien Bindungen bleibt beim Entfernen der Atome konstant. Die Atome, an die die entfernten Atome gebunden waren, können ihre Position jedoch verändern, um den Verspannungen, die durch die Adatome hervorgerufen werden, entgegenzuwirken. An den mit "D" gekennzeichneten Positionen wird die Ausbildung eines Dimers zur Reduktion der freien Bindungen angenommen. Das sich aus diesen Änderungen ergebende Strukturmodell ist rechts in [Abbildung 4.47](#) gezeigt. In der  $\begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$ -Einheitszelle, die hier gestrichelt eingezeichnet ist, befinden sich nur noch neun freie Bindungen. Die Positionen der Atome in dem rechten Bild entsprechen nicht mehr den Positionen in der idealen Oberfläche, sondern wurden durch Relaxationen zur Minimierung der Keating-Energie (siehe [Anhang D](#)) und damit der Verspannungen ermittelt.

Der Hauptbildungsblock dieses Strukturmodelles ist der Block der aus den zwei Adatomen und den zwei dimerisierten Atomen besteht. Die Blöcke werden in  $[\bar{1}10]$ -Richtung durch den Bereich mit den entfernten Atomen, der eine Atomlage tiefer ist, getrennt. Die Scherung der Einheitszelle ergibt sich aus der Versetzung der übereinanderliegenden Reihen der Bildungsblöcke um eine Gitterkonstante in  $[\bar{1}10]$ -Richtung. Durch diese Versetzung wird die Verspannung der Oberfläche minimiert. Der Hauptbildungsblock übt eine starke Zugspannung auf das Atom der (001)-Terrasse, an welches die beiden Adatome gebunden sind, aus. Dieses wird deutlich, indem die Position dieses Atoms in dem relaxierten Strukturmodell mit der Position in der idealen Oberfläche verglichen wird. Diese Zugspannung wird auf das nächste, darangebundene Atom weitergegeben. Die Position dieses Atomes kann nur dann verändert werden, wenn keine weiteren Atome daran gebunden sind, die einer solchen Bewegung entgegenstehen. Das Entfernen der mit "X" markierten Atome ermöglicht die Verrückung des Atomes. Somit ergibt sich die gescherte Einheitszelle direkt aus der Minimierung der Verspannung der Oberfläche.

Die Interpretation der STM-Bilder ist anhand des Strukturmodells relativ einfach. Die eine ausgedehnte Erhöhung, die sowohl in den STM-Bildern der besetzten als auch in denen der unbesetzten Zustände zu sehen ist, ist der Hauptbildungsblock der Rekonstruktion. Dieser Block hat vier freie Bindungen, die sowohl in den Bildern der besetzten als auch der unbesetzten Zustände zu sehen sind. Warum die einzelnen freien Bindungen üblicherweise in den STM-Bildern nicht aufgelöst werden, ist unklar.

Interessant sind in diesem Zusammenhang die in [Abbildung 4.48](#) gezeigten STM-Bilder. In dem linken der beiden STM-Bilder existiert in der eingezeichneten Einheitszelle nicht eine sehr ausgedehnte Erhöhung, wie in den bisher gezeigten Abbildungen der unbesetzten Zustände, sondern es existieren zwei. Diese zwei Erhöhungen sind oval, wobei die längere Richtung in  $[55\bar{2}]$ -Richtung verläuft. In  $[\bar{1}10]$ -Richtung wechseln sich zwischen den Erhöhungen jeweils ein kurzer mit einem längeren Abstand ab. Dieses läßt sich so interpretieren, daß hier die Spitze die freien Bindungen des Hauptbildungsblockes in zwei Erhöhungen auflöst. Eine Erhöhung entspricht hierbei dem Zusammenschluß von einer freien Bindung eines Adatoms und eines der beiden dimerisierten Atome. Sowohl Form als auch Ausrichtung und Abstände der Erhöhungen stimmen mit dieser Interpretation überein.

In dem rechten STM-Bild sind in einer Einheitszelle sogar vier Erhöhungen in einer Einheitszelle auszumachen. Das Bild kann so interpretiert werden, daß hier jede

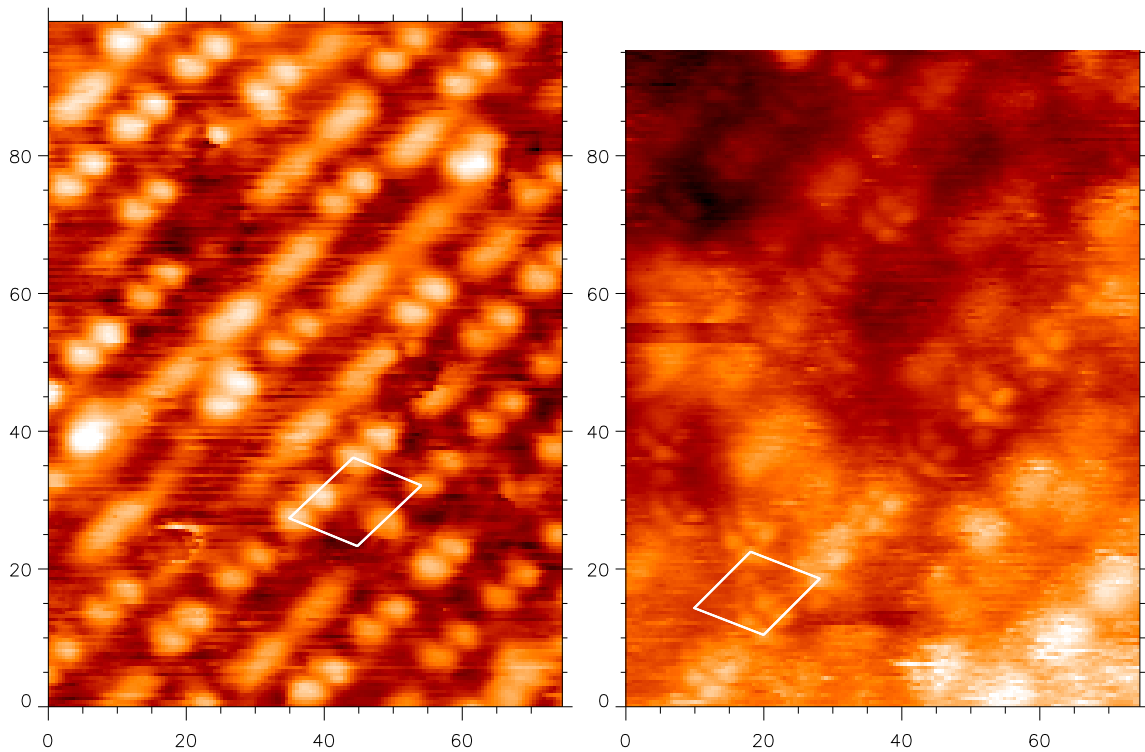


Abbildung 4.48: Unterschiedliche Abbildungen der unbesetzten Zustände der  $\begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$ -rekonstruierten Si(115)-Fläche. Das linke Bild wurde bei  $U_B=1.72\text{V}$  und  $I_T=1.45\text{nA}$  und das rechte bei  $U_B=1.62\text{V}$  und  $I_T=1.23\text{nA}$  aufgenommen. Es ist jeweils eine  $\begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$ -Einheitszelle markiert. Die Achsenbeschriftungen sind in Ångström angegeben.

einzelne freie Bindung des Hauptbildungsblockes aufgelöst wurde. Die Auflösung der einzelnen freien Bindungen scheint stark von dem Zustand der Tunnelspitze abhängig zu sein. Eine Erklärung dieser Beobachtungen bleibt theoretischen Rechnungen vorbehalten, die im Rahmen dieser Arbeit nicht durchgeführt werden.

Zur Bestätigung dieses Strukturmodelles wurden SXRD-Messungen am HASYLAB durchgeführt. Eine erste Analyse des Datensatzes ergab bereits hervorragende Übereinstimmung der Meßdaten mit dem hier vorgestellten Strukturmodell. Nach einer einfachen Strukturverfeinerung des hier entwickelten Modells liegt das  $\chi^2$  bereits unter 2. Eine vollständige Auswertung der SXRD-Daten und eine Veröffentlichung der Ergebnisse ist vorgesehen.

Die hier gefundenen Ergebnisse stimmen mit der Mehrzahl der in der Literatur veröffentlichten Beobachtungen überein [81, 18, 19, 82, 83, 84]. Das von uns beobachtete LEED-Bild ist identisch mit den LEED-Bildern anderer Gruppen, auch wenn diese es in nicht exakter Weise als  $(3 \times 1)$  oder  $(3 \times 3)$  anstatt  $\begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$  bezeichnen. Einzig die Arbeit von Baski *et al.* [23] steht hierzu im Widerspruch. Die Autoren weisen in ihrer Arbeit darauf hin, daß ihre Proben nicht durch direkten Stromfluß, sondern mittels einer indirekten Heizung geheizt wurden, um eine Beeinflussung der Struktur durch Elektromigration [89] zu verhindern. Die Abkühlrate ihrer Proben betrug  $2^\circ\text{C/s}$ , während unserer Experimente wurden  $0.3\text{-}0.5^\circ\text{C/s}$  verwendet. Ob einer dieser Unterschiede für die abweichenden Beobachtungen verantwortlich ist, läßt sich nicht abschließend beur-

teilen.

## 4.10 Ga auf Si(115)

In der Literatur wurden bislang noch keine Untersuchungen an Ga-bedeckten Si(115)-Flächen veröffentlicht. Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen der facettierten Bereiche auf der  $(n \times 8)$ -rekonstruierten Si(001)-Oberfläche deuten an, daß sich eine  $(4 \times 1)$ -Rekonstruktion ausbilden könnte. Dies sollte anhand von STM-Untersuchungen geklärt werden.

### 4.10.1 Präparation

Die verwendeten Si(115)-Proben wurden zunächst nach der im Abschnitt 4.9.1 beschriebenen Methode präpariert, so daß eine saubere  $\left(\frac{3}{1} \frac{0}{1}\right)$ -rekonstruierte Oberfläche vorlag. Auf diese wurde bei einer Substrattemperatur von  $500^\circ\text{C}$  etwas mehr als 1ML Ga aufgedampft. Anschließend wurde die Probe noch für 3min bei  $500^\circ\text{C}$  gehalten. Zwei LEED-Bilder der dermaßen präparierten Si(115)-Probe sind in Abbildung 4.49 zu sehen.

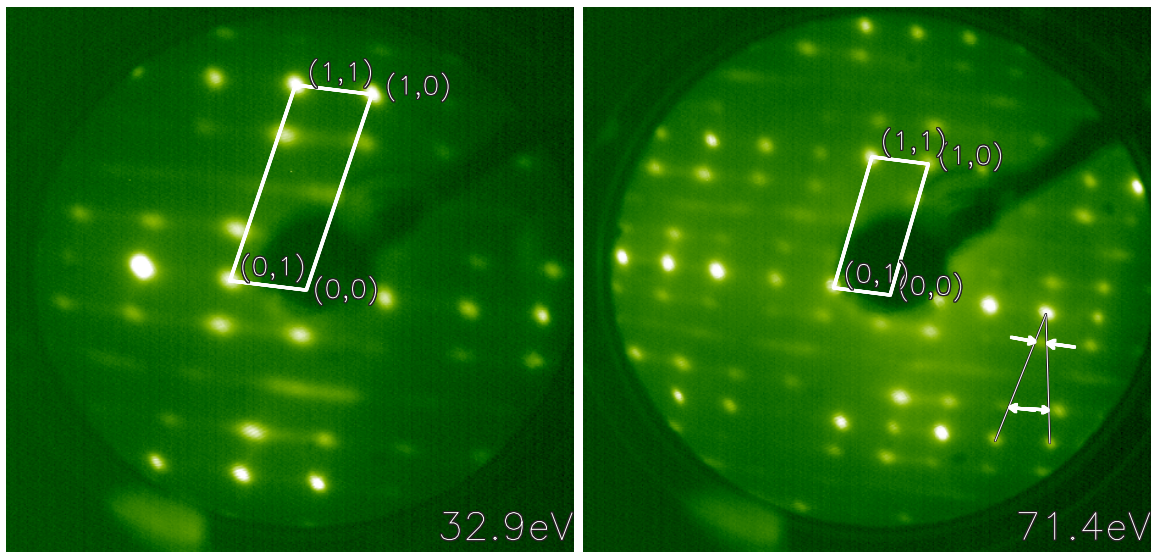


Abbildung 4.49: LEED-Bilder der Si(115)  $(4 \times 1)$ -Ga-Rekonstruktion. In beiden Bildern sind jeweils vier ganzzahlige Reflexe indiziert und eine  $(1 \times 1)$ -Einheitszelle eingezeichnet. Die Energien bei denen die LEED-Bilder aufgenommen wurden, sind rechts unten in den jeweiligen Bildern angegeben.

Das linke der beiden LEED-Bilder wurde bei 32.9eV aufgenommen, das rechte bei 71.4eV. In beiden Bildern sind jeweils vier ganzzahlige Reflexe indiziert und eine  $(1 \times 1)$ -Einheitszelle eingezeichnet. In der  $(1 \times 1)$ -Einheitszelle sind zusätzliche Reflexe zu erkennen, die auf  $\frac{1}{4}$ -Positionen in Richtung der längeren Seite der Einheitszelle sitzen. Diese Reflexe sitzen aber weder auf den Linien der  $(1 \times 1)$ -Einheitszelle, noch auf einer der Flächendiagonalen, wie in dem rechten der beiden LEED-Bilder gezeigt wird. Dort

sind die Flächendiagonalen eingezeichnet und Pfeile deuten die Verschiebung der beobachteten Reflexpositionen zu den Flächendiagonalen an. Die exakten Positionen der Reflexe konnten anhand der LEED-Bilder nicht eindeutig bestimmt werden. Daher ist es auch nicht möglich, die exakte Rekonstruktion anhand der LEED-Bilder zu bestimmen. Es ist jedoch klar, daß entlang der  $[\bar{1}10]$ -Richtung eine vierfache Periodizität und entlang der  $[\bar{2}\bar{3}1]$ -Richtung - der im Realraum längeren Seite der  $(1\times 1)$ -Einheitszelle - eine einfache Periodizität vorliegt.

#### 4.10.2 STM-Untersuchungen der Si(115)-" $(4\times 1)$ "-Ga-Rekonstruktion

Um nähere Informationen über die Rekonstruktion zu erhalten und Vergleiche mit den bereits untersuchten Ga-bedeckten  $\{115\}$ -Facetten auf der Si(001)-Fläche durchführen zu können, wurden STM-Untersuchungen an der Si(115)-"  $(4\times 1)$  "-Ga-Rekonstruktion durchgeführt.

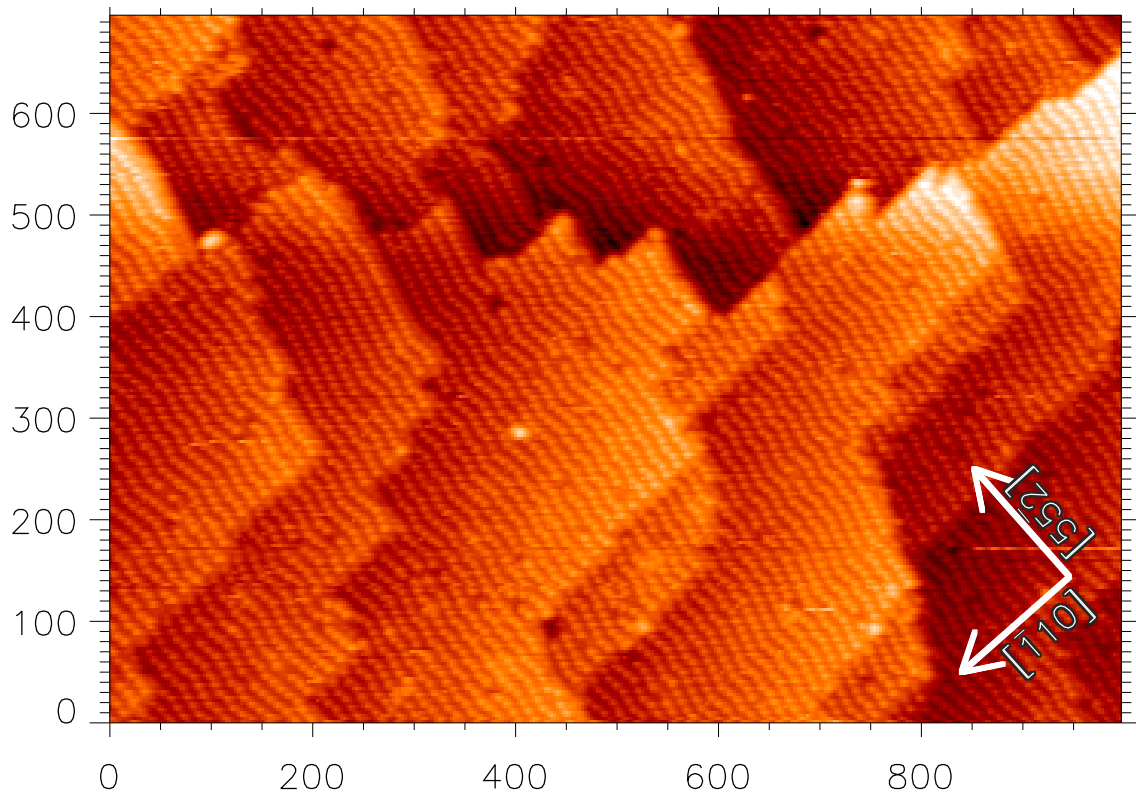


Abbildung 4.50: Ein STM-Bild der galliumterminierten Si(115)-Oberfläche. Die Abbildung entstand bei  $U_B=2.11\text{V}$  und  $I_T=0.49\text{nA}$ . Die Achsenbeschriftung des STM-Bildes liegt in Ångström vor.

In Abbildung 4.50 ist ein  $1000\text{Å} \times 700\text{Å}$  großes STM-Bild der "  $(4\times 1)$  "-rekonstruierten, galliumbedeckten Si(115)-Oberfläche gezeigt. In der Abbildung ist eine Vielzahl von ebenen rekonstruierten Terrassen zu sehen, die durch Einfach- und Mehrfachstufen voneinander getrennt sind. Es existieren sowohl kleine Terrassen, als auch ausgedehntere. Auf den Terrassen sind nicht vollständig gerade verlaufende Aneinanderreihungen

von Erhöhungen zu erkennen, die in etwa in  $[5\bar{5}2]$ -Richtung verlaufen. Der Abstand zwischen diesen Reihen beträgt etwa  $16\text{\AA}$ , so daß auch hier die vierfache Periodizität der Rekonstruktion in  $[\bar{1}10]$ -Richtung zu erkennen ist. Der Abstand der Erhöhungen entlang der Reihen liegt bei etwa  $11\text{\AA}$ .

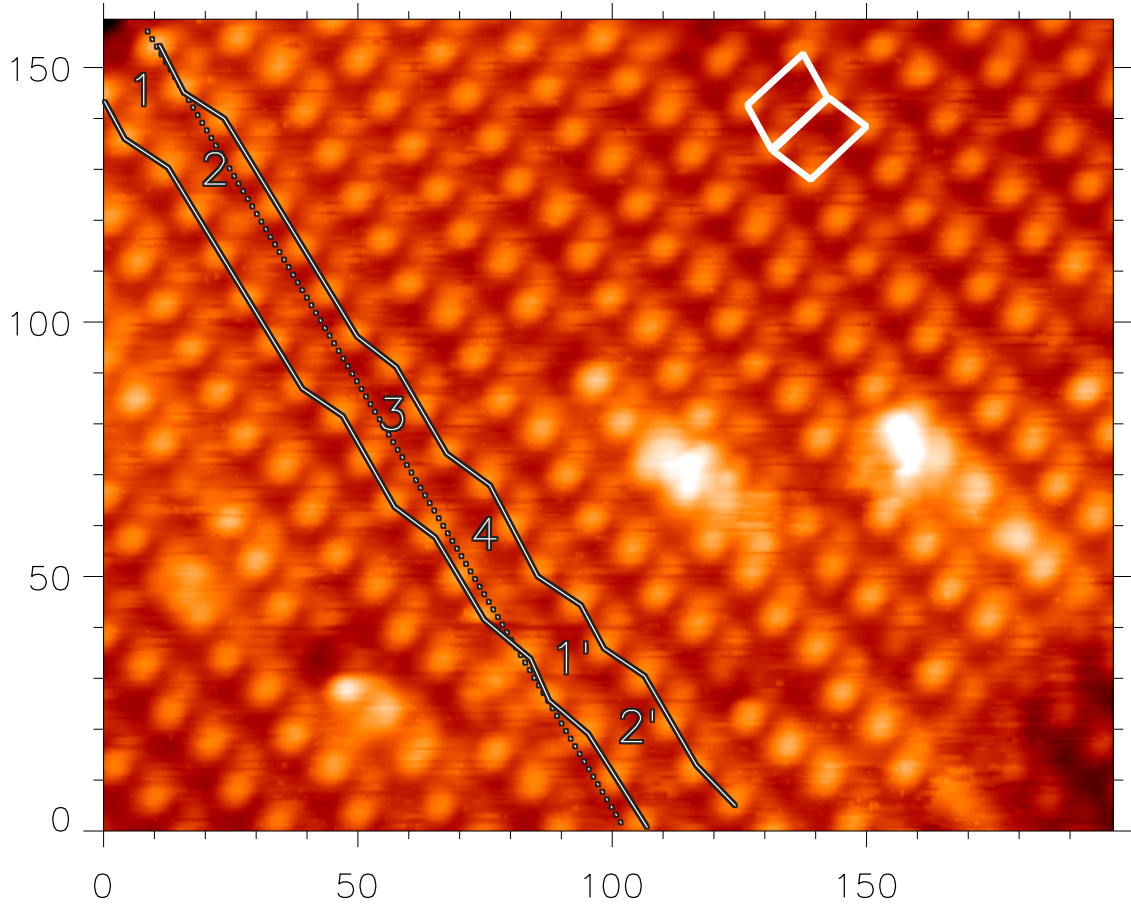


Abbildung 4.51: STM-Bild der galliumterminierten Si(115)-Oberfläche. Die Abbildung entstand bei  $U_B=2.41\text{V}$  und  $I_T=1.12\text{nA}$ . Zwei Einheitszellen sind eingezeichnet. Die Markierungen der einzelnen Erhöhungen und die Bedeutung der Linien werden im Text näher beschrieben. Die Achsenbeschriftung liegt in Ångström vor.

Die nicht ganz geradlinig verlaufende Struktur der Rekonstruktion auf den Terrassen wurde genauer untersucht. Ein  $200\text{\AA} \times 160\text{\AA}$  großes STM-Bild dieser Struktur ist in Abbildung 4.51 zu sehen. Die gesamte Struktur läßt sich aus zwei Einheitszellen aufbauen. Diese beiden Einheitszellen sind rechts oben in der Abbildung eingezeichnet. Es handelt sich bei diesen um eine  $(4 \times 1)$ - und eine  $(\begin{smallmatrix} 4 & 0 \\ 1 & 1 \end{smallmatrix})$ -Einheitszelle, also eine reine  $(4 \times 1)$ - und eine um eine Gitterkonstante entlang der  $[\bar{1}10]$ -Richtung gescherte  $(4 \times 1)$ -Einheitszelle. In einer anderen Betrachtungsweise läßt sich die gescherte  $(4 \times 1)$ -Einheitszelle als Domänengrenze zwischen zwei der vier möglichen Translationsdomänen der "normalen"  $(4 \times 1)$ -Rekonstruktion auffassen. Links in der Abbildung ist verdeutlicht, wie die "wellenartige" Struktur der Rekonstruktion sich aus diesen Bausteinen ergibt. Im oberen Bereich, durch eine (1) markiert, liegt eine  $(4 \times 1)$ -Einheitszelle vor. Daran schließt eine mit (2) markierte, um eine Oberflächengitter-



konstante ( $3.84\text{\AA}$ ) in  $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Richtung verschobene,  $(4\times 1)$ -rekonstruierte Domäne an. Der Übergang zwischen diesen beiden Domänen kann als  $\begin{pmatrix} 4 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$ -Einheitszelle beschrieben werden. Die weiteren im Verlauf der Reihe auftretenden Domänen sind markiert. Durch die gepunktete Linie, die parallel zu den Erhöhungen der ersten Domäne verläuft, wird deutlich, daß es sich jeweils um  $(4\times 1)$ -Domänen handelt, die um eine Gitterkonstante versetzt sind, da diese Linie nach genau vier Versetzungen wieder exakt auf den Erhöhungen der dort vorliegenden Domäne ( $1'$ ) verläuft.

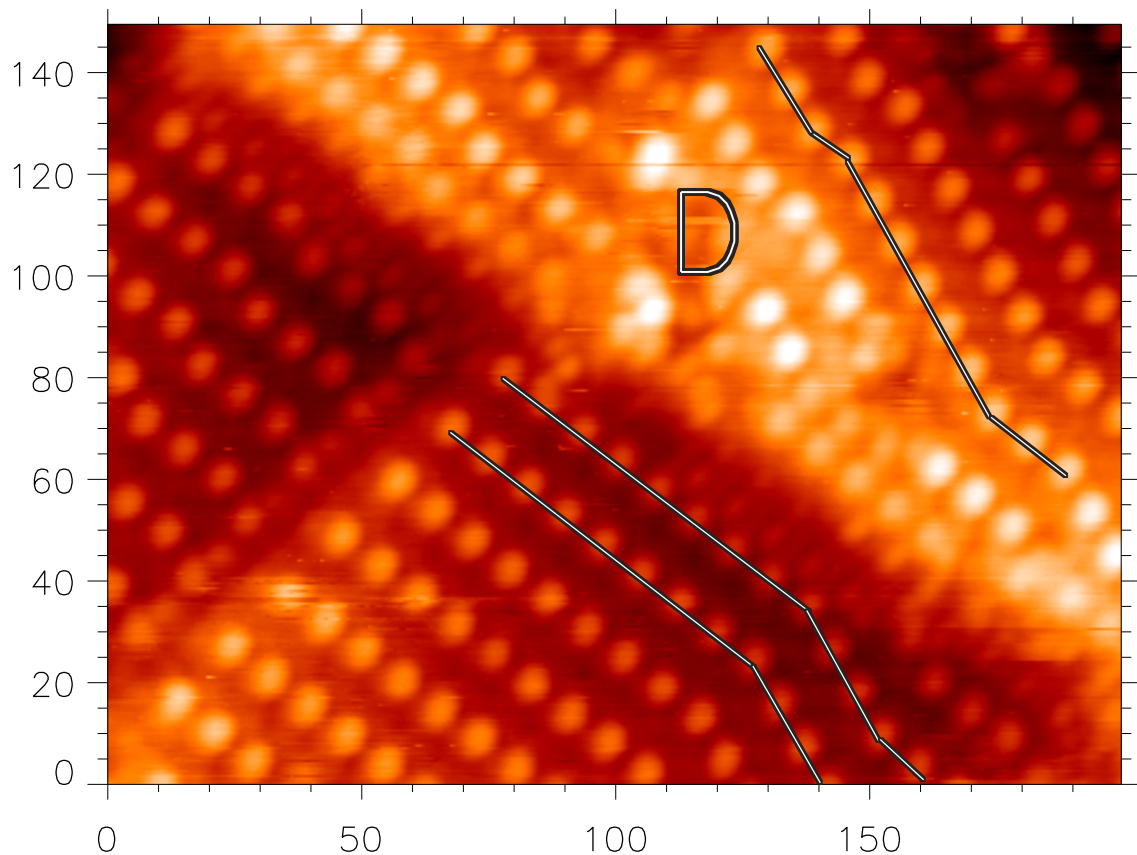


Abbildung 4.52: STM-Bild der galliumterminierten Si(115)-Oberfläche. Das STM-Bild wurde bei  $U_B=1.76\text{V}$  und  $I_T=1.08\text{nA}$  aufgenommen. Die Position eines Defektes ist durch ein "D" und der Verlauf der Rekonstruktionsreihen durch Linien verdeutlicht. Die Achsenbeschriftung liegt in Ångström vor.

In Abbildung 4.52 ist eine interessante Eigenschaft der  $(4\times 1)$ -Rekonstruktion der galliumbedeckten Si(115)-Fläche zu sehen. Die Abbildung zeigt ein  $200\text{\AA} \times 175\text{\AA}$  großes STM-Bild, in dem sich ein durch ein (D) gekennzeichnete Defekt befindet. Die drei eingezeichneten Linien verdeutlichen den Verlauf der Rekonstruktion in der Umgebung des Defektes. Es ist zu erkennen, wie die Rekonstruktion durch unterschiedliche Aneinanderreihung der beiden Bausteine Linien in deutlich unterschiedlicher Richtung hervorbringt. Diese Linien sind so gestaltet, daß sie möglichst lange Reihen bilden und den Defekt umgehen.

Um nähere Informationen über den Aufbau der Einheitszelle zu erhalten, wurden STM-Bilder mit einem kleinen Inkrement aufgenommen. In Abbildung 4.53 ist ein

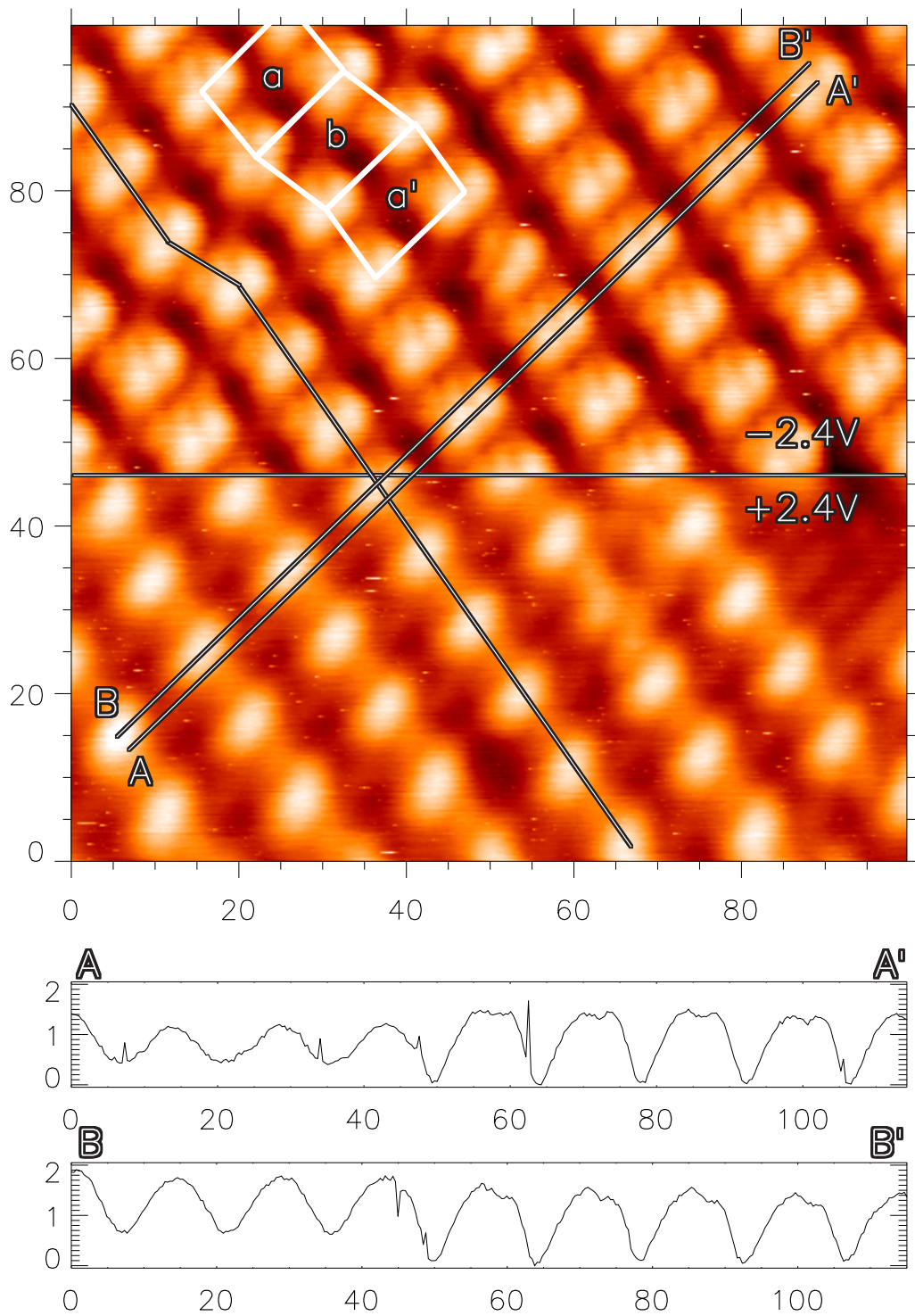


Abbildung 4.53: STM-Bild der Si(115)“(4×1)”-Ga-Rekonstruktion. In der Mitte des Bildes wurde während der Messung die Probenspannung  $U_B$  von +2.4V auf -2.4V geändert, so daß unterhalb der Linie die unbesetzten und oberhalb der Linie die besetzten Zustände der Probe abgebildet werden. Der Tunnelstrom  $I_T$  wurde bei 1.23nA gehalten. Die Höhenprofile entlang der Linien  $\overline{AA'}$  und  $\overline{BB'}$  sind unterhalb des STM-Bildes gezeigt. Die Achsenbeschriftungen des STM-Bildes und der Höhenprofile sind jeweils in Ångström angegeben.

solches  $100\text{\AA} \times 100\text{\AA}$  großes STM-Bild gezeigt. Während der Aufnahme des Bildes wurde die Polarität der Tunnelspannung geändert. Der untere Teil des Bildes wurde bei  $U_B = +2.4\text{V}$  und der obere Teil bei  $U_B = -2.4\text{V}$  aufgenommen. Somit zeigt der untere Bereich die unbesetzten und der obere Bereich die besetzten Zustände der Probe. In den besetzten Zuständen sind in einer Einheitszelle zwei nahe beieinanderliegende Erhöhungen zu erkennen. Der Abstand dieser beiden Erhöhungen voneinander in  $[\bar{1}10]$ -Richtung beträgt etwas weniger als  $4\text{\AA}$ , entspricht also einer Oberflächengitterkonstante von Si. In der Abbildung der unbesetzten Zustände ist ein Maximum zu sehen. Auch in dieser Abbildung sind die beiden Bausteine der Rekonstruktion, die  $(4 \times 1)$ - ( $a, a'$ ) und die  $\begin{pmatrix} 4 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$ -Einheitszelle ( $b$ ) eingezeichnet. Eine Linie entlang der Reihen ist eingezeichnet, die verdeutlicht, daß das Minimum zwischen den beiden Maxima in der Abbildung der besetzten und das Maximum in der Abbildung der unbesetzten Zustände entlang der Reihen auf einer Linie liegen. In  $[\bar{1}10]$ -Richtung sind zwei Linien zwischen  $A$  und  $A'$  und zwischen  $B$  und  $B'$  eingezeichnet. Die Linie  $\overline{AA'}$  verläuft durch die Maxima in der Abbildung der besetzten Zustände, die Linie  $\overline{BB'}$  durch die Maxima in der Abbildung der unbesetzten Zustände. Es ist deutlich zu erkennen, daß diese Maxima in  $[\bar{1}10]$ -Richtung nicht auf einer Linie liegen. Die Höhe der Maxima beträgt etwa  $1.5\text{\AA}$ .

### 4.10.3 Strukturmodell der Si(115)-" $(4 \times 1)$ "-Ga-Rekonstruktion

Das Aufstellen eines Strukturmodelles anhand der bisher vorliegenden Daten ist äußerst schwierig. Es existieren bislang noch keine SXR-D-Messungen an diesem System, diese werden noch in der ersten Hälfte des Jahres 2000 durchgeführt werden. Eine Auswertung dieser Daten wird dann letztendlich ein Strukturmodell hervorbringen. Das hier vorgestellte Modell sollte als Ausgangsmodell angesehen werden, das durch Anpassung an die SXR-D-Daten verändert werden kann.

Das aus den bisherigen Daten gewonnene Modell ist in Abbildung 4.54 dargestellt. Es basiert auf der Ähnlichkeit der Abbildung der galliumterminierten  $\{115\}$ -Facettenflächen auf der Si(001)-Fläche (siehe Abbildung 4.37) mit der Abbildung der Si(115)"  $(4 \times 1)$ "-Ga-Rekonstruktion. Wie bereits in Abschnitt 4.8.3 gezeigt, läßt sich die Rekonstruktion der Facettenflächen auf der Si(001)-Fläche durch ein Aufeinandersetzen von  $(n \times 8)$ -rekonstruierten Reihen erzeugen. Unter Verwendung des Strukturmodelles der Gräben (Abbildung 4.38) und einer Fortsetzung dieses, entsteht das hier abgebildete Strukturmodell. In dem Strukturmodell sind zwei freie Bindungen pro Einheitszelle, die an benachbarten Atomen vorhanden sind und in  $[55\bar{2}]$ -Richtung zeigen. In den STM-Bildern werden diese durch die zwei Erhöhungen in der Abbildung der besetzten Zustände wiedergegeben. Die übrigen freien Bindungen der Si-Atome sind jeweils durch Ga-Atome und Ga-Dimere abgesättigt. In direktem Zusammenhang mit den freien Bindungen stehen die beiden Ga-Dimere, die in der Abbildung links von den freien Bindungen zu sehen sind. Ihre Position ist in der Abbildung der unbesetzten Zustände in den STM-Bildern zu sehen. Die Position der freien Bindungen in der Einheitszelle ist in  $[\bar{1}10]$ -Richtung nicht vorgegeben, so daß die verschiedenen Domänen und die Aneinanderreihung von  $(4 \times 1)$ - und  $\begin{pmatrix} 4 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$ -Einheitszellen durch dieses Modell

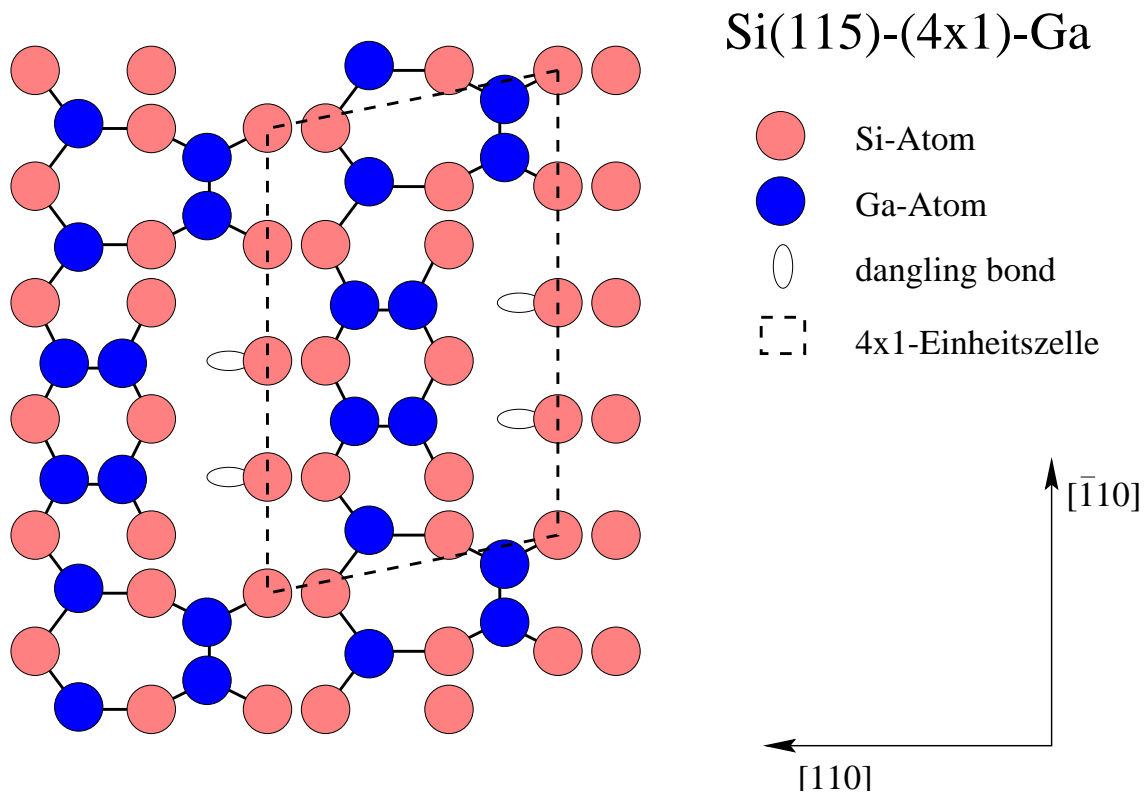


Abbildung 4.54: Strukturmodell der Si(115)(4×1)-Ga-Rekonstruktion.

erklärt werden kann. Das Strukturmodell erklärt jedoch nicht, warum die anderen Ga-Dimere und die Ga-Atome in der Abbildung der unbesetzten Zustände nicht oder nur wesentlich tiefer ( $1.5\text{\AA}$ ) abgebildet werden. Ob dieses mit dem Strukturmodell vereinbar ist scheint unwahrscheinlich, ließe sich jedoch eindeutig nur durch theoretische Rechnungen belegen, die außerhalb der uns gegebenen Möglichkeiten liegen.

## 4.11 Abschlußbetrachtung

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die Ergebnisse der Untersuchungen zur Facettierung niedrigindizierter und zur Stabilität bzw. zur adsorbatinduzierten Stabilisierung hochindizierter Halbleiteroberflächen vorgestellt. Durch die systematische Untersuchung sowohl der reinen als auch der mit Gruppe III/V-Elementen bedampften (103)-Oberflächen von Si und Ge konnten Rückschlüsse auf die entscheidenden Faktoren für das Entstehen einer eben rekonstruierten Oberfläche bei diesen Systemen gezogen werden. Durch Berechnung der elastischen Energie nach dem Modell von Keating läßt sich die Stabilität der untersuchten Oberfläche einordnen. Das zeigt, daß die Stabilität der hochindizierten Oberflächen bei diesen Systemen hauptsächlich durch die Minimierung der Anzahl der freien Bindungen und die Minimierung der Verspannungen in der Oberfläche bestimmt ist.

Bei der Strukturaufklärung der Si(001)( $n \times 8$ )-Ga-Rekonstruktion war zunächst kein Zusammenhang mit der Facettierung niedrigindizierter Halbleiteroberflächen zu erken-

nen. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß sich durch Aufeinandersetzen der Bildungsböcke der  $(n \times 8)$ -Rekonstruktion eine  $\{115\}$ -Fläche ergibt. Auf der Probe existierten Bereiche, in denen diese Facettenflächen existieren. Prinzipiell kann die  $(n \times 8)$ -rekonstruierte Oberfläche als nanofacettiert angesehen werden. Die Gräben der Rekonstruktion sind  $\{115\}$ -Facetten, die erhöhten Reihen  $(001)$ -Flächen.

Unter Annahme, daß für die Stabilität der  $(115)$ -Fläche dieselben Faktoren von Bedeutung sind, wie bei den  $(103)$ -Flächen, wurde ein Strukturmodell für die  $\text{Si}(115)\left(\frac{3}{1} \ 0 \ 1\right)$ -Rekonstruktion aufgestellt. Dieses konnte anhand von SXRD-Messungen bestätigt werden, was zeigt, daß bei dieser Oberfläche ebenfalls die Minimierung der Anzahl der freien Bindungen und die Minimierung der Verspannungen für die Stabilität der Oberfläche ausschlaggebend sind. Untersuchungen an der Ga-bedeckten  $\text{Si}(115)$ -Fläche zeigen, daß hier dieselbe  $(4 \times 1)$ -Rekonstruktion vorliegt, wie sie bereits auf den Facettenflächen der Ga-bedeckten  $\text{Si}(001)$ -Probe beobachtet wurde.



# Kapitel 5

## Binäre Legierungen

In diesem Kapitel werden die Untersuchungen an den niedrigindizierten Oberflächen der binären Legierungen  $\text{Cu}_3\text{Au}$  und  $\text{Au}_3\text{Cu}$  vorgestellt. Diese Untersuchungen wurden in Zusammenarbeit mit Gerald Eckstein und Stefan Maupai aus der Arbeitsgruppe von Professor Stratmann am Lehrstuhl für Korrosions- und Oberflächenforschung der Universität Nürnberg-Erlangen durchgeführt. Die Herstellung und Texturbestimmung der  $\text{Au}_3\text{Cu}$ -Filme, wurde in Erlangen durchgeführt.

### 5.1 Einleitung

Elementare Metall- und Halbleiteroberflächen werden schon seit vielen Jahren intensiv in der Oberflächenphysik untersucht. Dabei wurden viele wertvolle Erkenntnisse gesammelt, so daß sich große Bereiche der Physik auf den Oberflächen, wie zum Beispiel Adsorption oder Epitaxie, durch ausreichend experimentell fundierte Modelle theoretisch beschreiben lassen. In der Halbleiterforschung werden in zunehmendem Maße III-V- und II-VI-Halbleiter untersucht, da durch die unterschiedliche chemische Zusammensetzung unterschiedliche physikalische und chemische Eigenschaften auftreten und die Hoffnung besteht, diese Eigenschaften gezielt beeinflussen zu können. Bei den Metallen werden ebenfalls Systeme mit mehreren Elementen - Legierungen - untersucht. Im Vergleich zu den Halbleitern ist hier die Menge der möglichen Zusammensetzungen wesentlich größer. Obwohl die Forschung an Legierungen wesentlich früher begann - schon 1742 entwickelte B. Huntsman ein Verfahren zur Herstellung von Guß- und Tiegelstahl und bereits in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts wurde dieses Verfahren von F. Krupp im großtechnischen Maßstab angewandt [90] - ist ein vollständiges theoretisches Verständnis von Legierungen noch nicht erreicht. Für ein solches Verständnis ist es notwendig, zunächst binäre Legierungen zu untersuchen, um später die Ergebnisse auf Legierungen mit mehreren Elementen erweitern zu können.

Metalloberflächen werden schon seit langer Zeit als Katalysatoren für chemische Prozesse verwendet. Die heterogene Katalyse wird bei vielen wichtigen Industrieprozessen - wie zum Beispiel der Ammoniakherstellung oder der Methanolsynthese - eingesetzt. Die Suche nach neuen, besseren Katalysatoren ist ein großes und wichtiges Gebiet der physikalischen Chemie, da hier in großem Maßstab Energie - und damit auch Geld - eingespart werden kann. Ebenso können durch Katalysatoren Neben-

produkte einer Reaktion unterdrückt und damit - wie beim Katalysator beim Auto - Schadstoffe reduziert werden. Legierungsoberflächen bieten sich als Forschungsgebiet für die selektive Katalyse an. Kupfer-Gold-Legierungen können hier als Modellsystem betrachtet werden. Durch vergleichende Untersuchungen an goldreichen  $\text{Au}_3\text{Cu}$ - und goldarmen  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Oberflächen kann der Einfluß der beiden chemischen Komponenten auf die Katalyse festgestellt werden.

Systematische Untersuchungen an niedrigindizierten  $\text{Cu}_3\text{Au}$ - und  $\text{Au}_3\text{Cu}$ -Oberflächen werden von Gerald Eckstein mit Hilfe eines elektrochemischen STMs [91, 92] im Rahmen seiner Doktorarbeit [93] durchgeführt.

Eine weitere interessante Anwendung des elektrochemischen STMs bei Kupfer-Gold-Legierungen wird von Stefan Maupai im Rahmen seiner Doktorarbeit untersucht [94]. Durch Veränderung der Potentialverhältnisse zwischen Probe, Tunnelspitze und Elektrolytlösung ist es möglich, Metalle auf der Oberfläche gezielt abzuscheiden. Es wird nun untersucht, inwieweit sich Nanostrukturen auf diese Weise erzeugen lassen.

Zur Interpretation der Messungen mit dem elektrochemischen STM ist eine detaillierte Kenntnis der Struktur und insbesondere der chemischen Zusammensetzung der obersten Lagen notwendig. Die Untersuchung der Strukturen der niedrigindizierten  $\text{Cu}_3\text{Au}$ - und  $\text{Au}_3\text{Cu}$ -Flächen wurde mittels Rastertunnelmikroskopie durchgeführt. Zusätzlich wurden SXR-D-Messungen durchgeführt, um die chemische Zusammensetzung in den obersten Lagen zu bestimmen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden in den nächsten Abschnitten dargestellt.

## 5.2 Cu-Au-Legierungen

Kupfer-Gold-Legierungen sind ein Standardbeispiel für binäre Legierungen und wurden bereits intensiv untersucht [95, 96, 97, 98]. Auch theoretische Untersuchungen an diesem System existieren [99], eine experimentelle Bestätigung der Vorhersagen fehlt jedoch noch teilweise. Kupfer und Gold haben zusammen eine negative Mischenthalpie und es bilden sich bei verschiedenen Zusammensetzungen geordnete Phasen aus.

In Abbildung 5.1 ist links ein Phasendiagramm gezeigt, in dem verschiedene stabile Phasen der Au-Cu-Legierungen zu finden sind. Interessant für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen sind die  $\text{Au}_3\text{Cu}$ - und die  $\text{AuCu}_3$ -Phasen. Im weiteren Verlauf der Arbeit wird diese zweite Phase als  $\text{Cu}_3\text{Au}$  bezeichnet.  $\text{Cu}_3\text{Au}$  weist bei Raumtemperatur eine geordnete  $L1_2$ -Struktur auf, bei  $\text{Au}_3\text{Cu}$  wurde diese Struktur in der Literatur teilweise ebenfalls beobachtet, wobei es hier auch Widersprüche gibt. Die  $L1_2$ -Struktur ist in Abbildung 5.1 rechts dargestellt. Die Struktur besteht anschaulich aus einem *fcc*-Gitter, bei dem die flächenzentrierten Atome der einen und die Atome auf den Würfeckpunkten der anderen Spezies angehören, so daß ein Verhältnis von 3:1 Atomen der beiden chemischen Spezies besteht. Zusätzlich sind die (001)-, (110)- und (111)-Flächen dargestellt, so daß die chemische Zusammensetzung dieser ideal-terminierten niedrigindizierten Flächen zu erkennen ist.

Eine Schwierigkeit bei der Untersuchung von Legierungsoberflächen birgt der Prozeß der Segregation. Hierdurch kann an der Oberfläche eine vom Volumen völlig abweichende chemische Zusammensetzung entstehen [101, 102, 103].



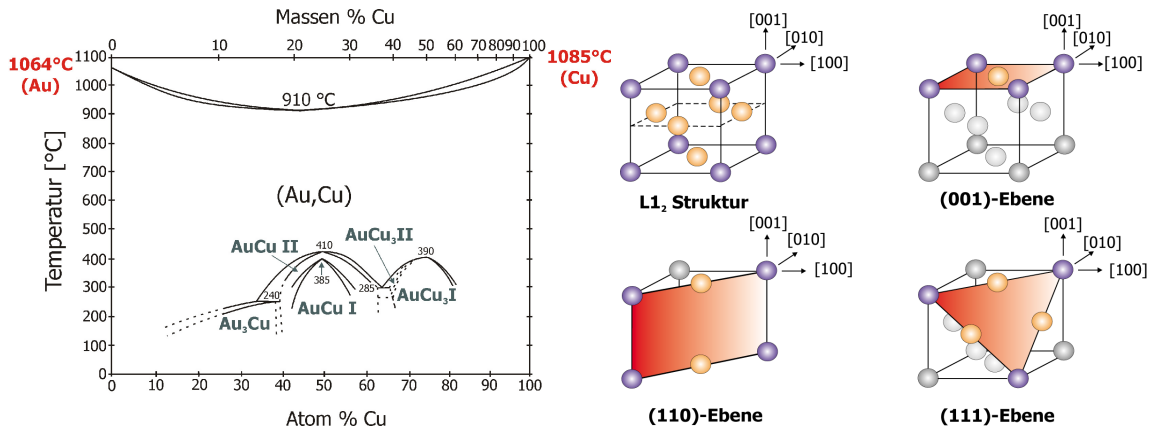


Abbildung 5.1: Die linke Abbildung zeigt das Phasendiagramm von Au-Cu-Legierungen (aus [100]). In der rechten Abbildung ist die  $L_{12}$ -Struktur dargestellt. Aus der Abbildung ist der Kristallaufbau zu erkennen, zusätzlich ist auch die chemische Zusammensetzung der idealen niedrigindizierten Flächen abzulesen.

## 5.3 $\text{Cu}_3\text{Au}$

In diesem Abschnitt werden die Untersuchungen an den reinen  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Oberflächen wiedergegeben. Es wurden drei  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Einkristalle mit (001)-, (110)- und (111)-Orientierung untersucht. Sämtliche Proben wurden nach demselben Verfahren präpariert. Zunächst wurde die Oberfläche im Vakuum durch wiederholte Sputter-Anneal-Zyklen gereinigt, wobei das Sputtern mit 500eV  $\text{Ar}^+$ -Ionen für 30-50min bei Raumtemperatur und das Annealen für 2h bei 700°C erfolgte. Nach dem letzten Annealen wurden die Proben langsam (etwa 2°C/min) bis knapp über der Phasenübergangstemperatur von 405°C abgekühlt und dort für 2h gehalten, um eine Ordnung des Substrates herbeizuführen. Anschließend wurden die Proben für 10h bei der Phasenübergangstemperatur von 390°C annealt. Die Proben wurden dann langsam auf 240°C abgekühlt, wo sie für weitere 4h gehalten wurden. Abschließend wurden die Proben innerhalb von 10min auf Raumtemperatur abgekühlt und untersucht.

### 5.3.1 Die $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ -Oberfläche

In Abbildung 5.2 sind zwei LEED-Bilder der  $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ -Oberfläche zu sehen. Die Bilder zeigen, daß die Oberfläche eine  $(1 \times 1)$ -Struktur aufweist. Die Reflexe sind scharf und die Hintergrundintensität ist sehr gering, so daß eine wohlgeordnete Oberfläche vorliegt.

Abbildung 5.3 zeigt einen  $1500\text{\AA} \times 1000\text{\AA}$  großen Ausschnitt der  $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ -Oberfläche. Es sind große, ebene Terrassen zu erkennen, die hauptsächlich durch Einfachstufen mit einer Höhe von etwa  $1.9\text{\AA}$ , teilweise auch durch Mehrfachstufen voneinander getrennt sind. Die Terrassen sind in [100]-Richtung (im Bild von unten nach oben) wesentlich länger, als in [010]-Richtung. Dies hängt vermutlich mit einem leichten Fehlschnitt der Probe zusammen.

In Abbildung 5.4 ist ein  $70\text{\AA} \times 50\text{\AA}$  großes STM-Bild gezeigt, auf dem die atomare Struktur auf den Terrassenflächen zu erkennen ist. Die Erhöhungen in der Abbildung

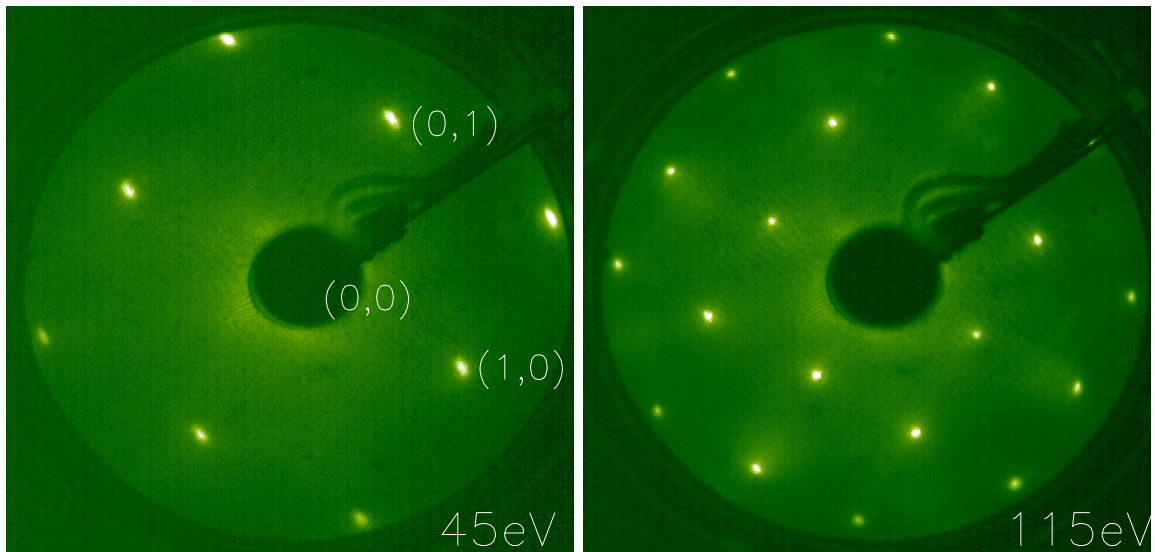


Abbildung 5.2: LEED-Bilder der reinen  $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ -Oberfläche. Die Bilder zeigen eine  $(1 \times 1)$ -Struktur. In dem linken Bild sind drei ganzzahlige Reflexe indiziert. Die Energien der LEED-Bilder sind unten rechts in den Bildern angegeben.

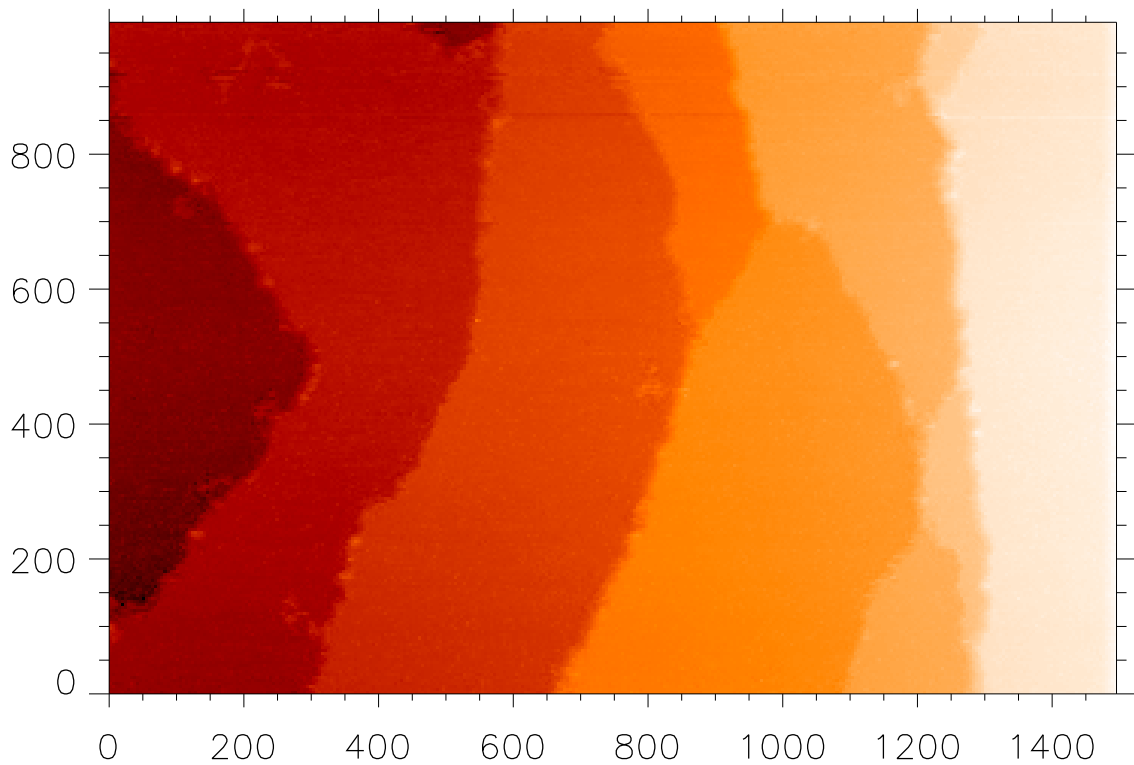


Abbildung 5.3: STM-Bild der  $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ -Oberfläche. Die Tunnelparameter während der Aufnahme waren  $U_B = -0.16\text{V}$  und  $I_T = 1.88\text{nA}$ . Die Achsenbeschriftung ist in Ångström angegeben.

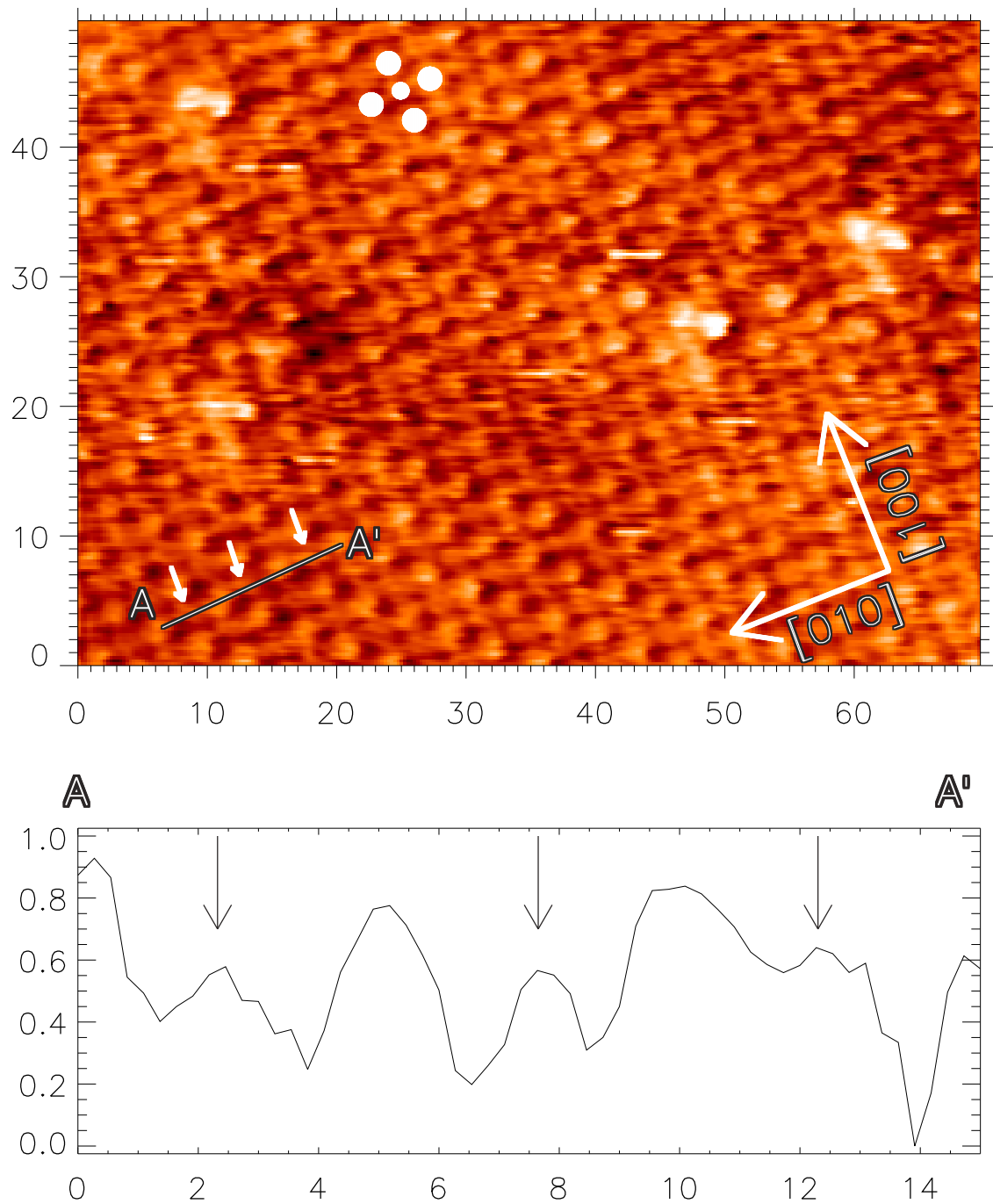


Abbildung 5.4: STM-Bild der  $\text{Cu}_3\text{Au}(001)(1 \times 1)$ -Struktur. Die Tunnelparameter während der Messung waren  $U_B = -0.01\text{V}$  und  $I_T = 10.0\text{nA}$ . Die Positionen von vier hohen und einer niedrigen Erhöhung sind durch ausgefüllte Kreise markiert. Das Höhenprofil entlang der Linie  $\overline{AA'}$  ist unterhalb des STM-Bildes gezeigt. Die Achsenbeschriftung des STM-Bildes und des Höhenprofils ist jeweils in Ångström angegeben.

liegen alle genau auf den Gitterplätzen des *fcc*-Gitters. Es wechseln sich jeweils etwas höhere ( $0.5\text{\AA}$ ) mit etwas niedrigeren ( $0.2\text{\AA}$ ) Erhöhungen ab. Dies wird in dem Höhenprofil entlang der Linie  $\overline{AA'}$  deutlich. Sowohl in dem STM-Bild als auch in dem Höhenprofil sind die Positionen der niedrigen Erhöhungen durch Pfeile markiert. Es sind zusätzlich noch die Positionen von vier hohen und einer niedrigen Erhöhung durch große und kleine ausgefüllte Kreise markiert. Diese Beobachtungen wurden bereits von Niehus *et al.* gemacht [104], und es wurde gezeigt, daß es sich hierbei um chemischen Kontrast handelt. Die Au-Atome erscheinen in den STM-Abbildungen dieser Oberfläche höher als die Kupferatome.

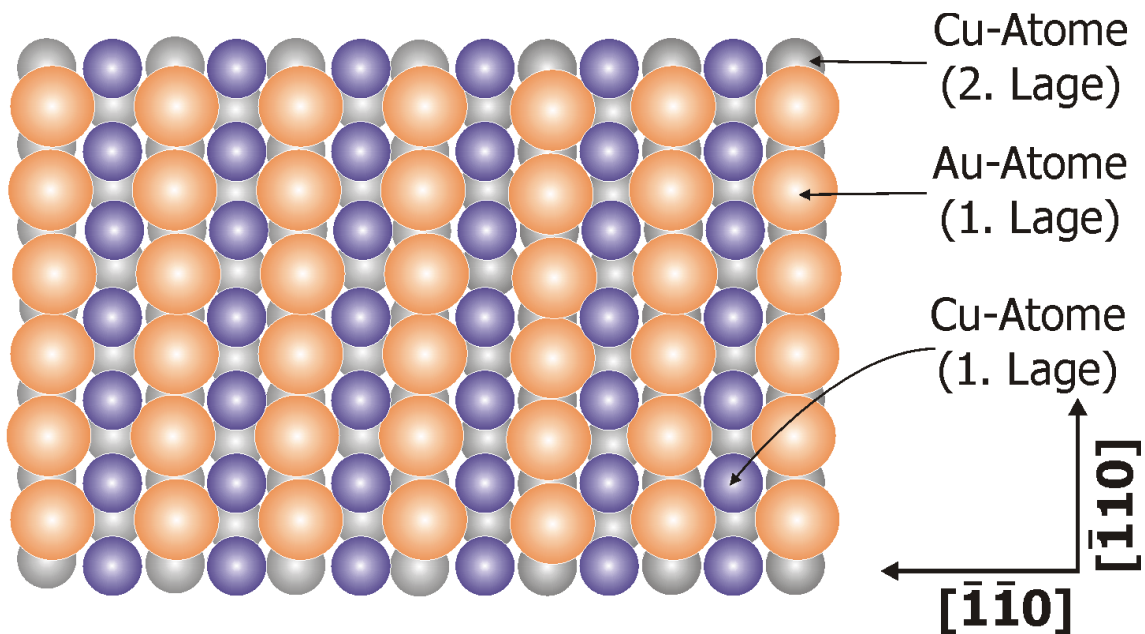


Abbildung 5.5: Strukturmodell der  $\text{Cu}_3\text{Au}(001)(1\times 1)$ -Struktur nach Niehus *et al.* [104].

Somit kann anhand der STM-Bilder sofort ein Strukturmodell aufgestellt werden. Dieses ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Die Struktur besteht aus abwechselnden in  $[\overline{1}10]$ -Richtung verlaufenden Reihen von Cu- und Au-Atomen. Die zweite Lage besteht vollständig aus Cu. Diese Struktur entspricht einer ideal terminierten  $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ -Fläche, wie ein Vergleich mit dem Modell der  $L_{12}$ -Struktur in Abbildung 5.1 zeigt. Die Tatsache, daß im LEED-Bild eine  $(1\times 1)$ -Struktur zu sehen ist, zeigt, daß das oberflächennahe Volumen des Kristalles ebenfalls geordnet ist.

### 5.3.2 Die $\text{Cu}_3\text{Au}(110)$ -Oberfläche

Abbildung 5.6 zeigt zwei LEED-Bilder der  $\text{Cu}_3\text{Au}(110)$ -Oberfläche. In dem linken der beiden Bilder sind drei Reflexe ganzzahliger Ordnung indiziert. Es befinden sich ein Reflex an einer  $\frac{1}{2}$ -Position zwischen den Reflexen entlang der  $[\overline{1}10]$ -Richtung, so daß ein  $(1\times 2)$ -Rekonstruktion vorliegt. Zur Festlegung der Oberflächenkoordinaten wird hier, wie im Abschnitt 5.3.1, von einem geordneten Volumen ausgegangen, so daß eine  $(1\times 1)$ -Einheitszelle von den Vektoren  $[001]$  und  $[\overline{1}10]$  aufgespannt wird (vergleiche

Abbildung 5.1). Unter Annahme eines ungeordneten Kristalls wären die beiden in dieser Einheitszelle vorhandenen Atome nicht mehr unterscheidbar und die Einheitszelle würde dann von den Vektoren  $\frac{1}{2}[\bar{1}10]$  und  $[001]$  aufgespannt. Unter dieser Voraussetzung ließe sich die Rekonstruktion als  $(4\times 1)$  bezeichnen.

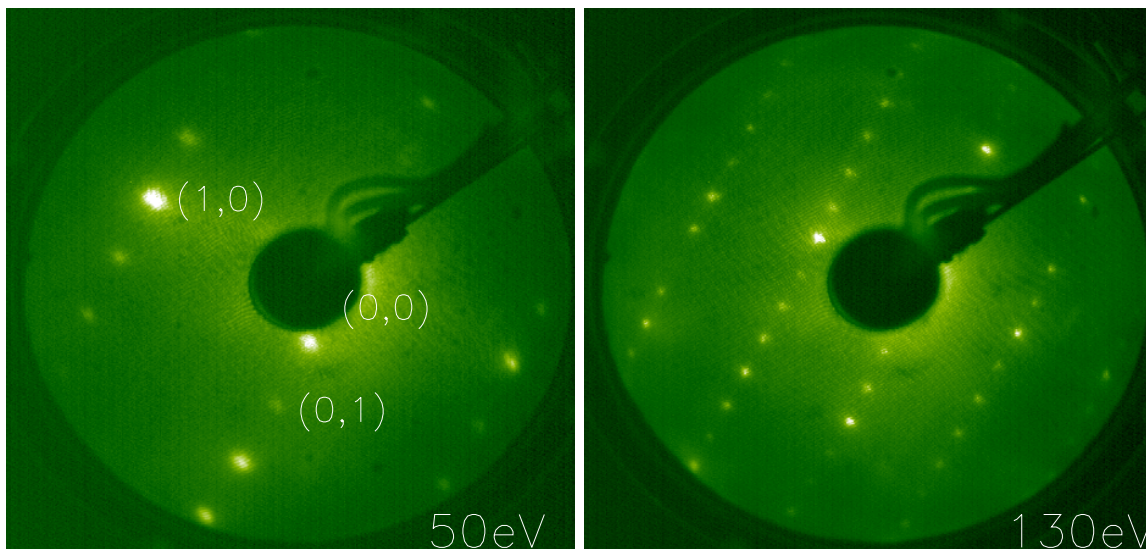


Abbildung 5.6: LEED-Bilder der reinen  $\text{Cu}_3\text{Au}(110)$ -Oberfläche. Die Bilder zeigen eine  $(1\times 2)$ -Rekonstruktion. In dem linken Bild sind drei ganzzahlige Reflexe indiziert. Die Energien der LEED-Bilder sind unten rechts in den Bildern angegeben.

Abbildung 5.7 zeigt einen  $200\text{\AA} \times 200\text{\AA}$  großen Ausschnitt der  $\text{Cu}_3\text{Au}(110)$ -Oberfläche. Es sind in  $[\bar{1}10]$ -Richtung relativ schmale, in  $[001]$ -Richtung wesentlich längere Terrassen zu erkennen, die durch Einfachstufen voneinander getrennt sind. Auf den Terrassen ist eine periodische Abfolge von Doppelstreifen in  $[001]$ -Richtung zu erkennen. Die Linie  $\overline{AA'}$  verläuft entlang der  $[\bar{1}10]$ -Richtung. Anhand des Höhenprofils entlang dieser Linie ist zu erkennen, daß zwischen den Terrassen eine Einzelstufe mit einer Höhe von etwa  $1.8\text{\AA}$  vorliegt und die Doppelstreifen einen Abstand von etwa  $10\text{\AA}$  haben.

In Abbildung 5.8 ist ein  $80\text{\AA} \times 80\text{\AA}$  großes STM-Bild gezeigt, in dem die atomare Struktur der Rekonstruktion auf den Terrassenflächen zu erkennen ist. Die Struktur besteht aus Doppelreihen von etwa  $0.2\text{\AA}$  hohen Erhöhungen die in  $[001]$ -Richtung verlaufen und in dieser Richtung einen Abstand von etwa einer Oberflächengitterkonstante ( $3.84\text{\AA}$ ) haben. In  $[\bar{1}10]$ -Richtung haben die Doppelreihen einen Abstand von etwa  $11\text{\AA}$ , was ungefähr der doppelten Volumengitterkonstante - die in  $[\bar{1}10]$ -Richtung vorliegt - entspricht. Die Doppelreihen sind durch Gräben getrennt, in denen kleine Erhebungen, auf einer Linie mit den Erhebungen auf den Doppelreihen, zu erkennen sind. Dieses wird in dem Höhenprofil entlang der Linie  $\overline{AA'}$  deutlich. Die Positionen von den in einer Einheitszelle vorhandenen Erhöhungen sind durch große und kleine ausgefüllte Kreise markiert. Diese Beobachtungen wurden bereits von Niehus *et al.* gemacht [104] und es wurde gezeigt, daß es sich hierbei um chemischen Kontrast handelt. Die Au-Atome erscheinen in der STM-Abbildung höher als die Kupferatome.

Aus dem STM-Bild und der Interpretation der Abbildung als chemischen Kontrast

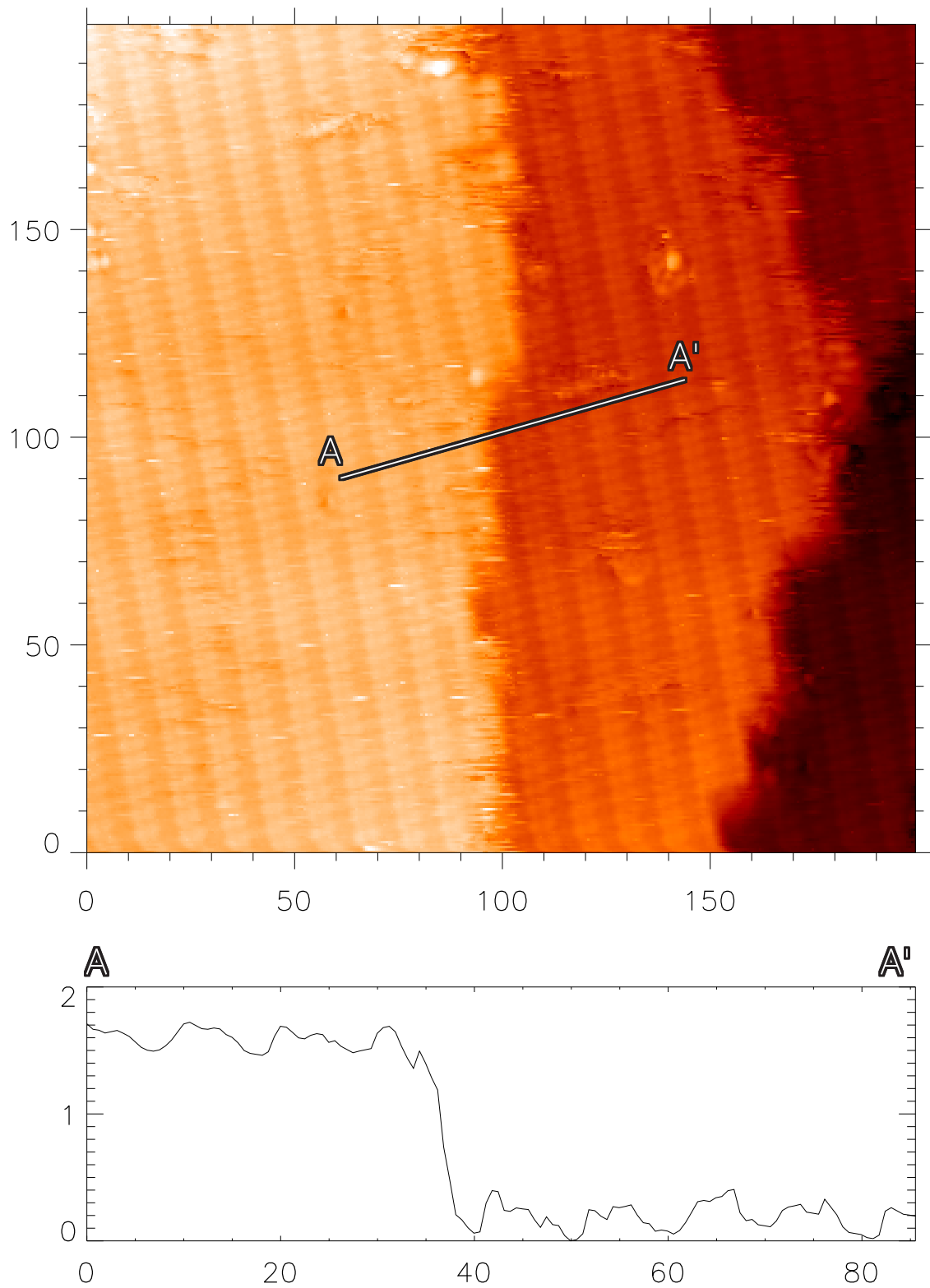


Abbildung 5.7: STM-Bild der  $\text{Cu}_3\text{Au}(110)$ -Oberfläche. Das Bild wurde bei  $U_B = -0.13\text{V}$  und  $I_T = 1.92\text{nA}$  aufgenommen. Das Höhenprofil entlang der Linie  $\overline{AA'}$  ist unterhalb des STM-Bildes dargestellt. Die Achsenbeschriftungen sind jeweils in Ångström angegeben.

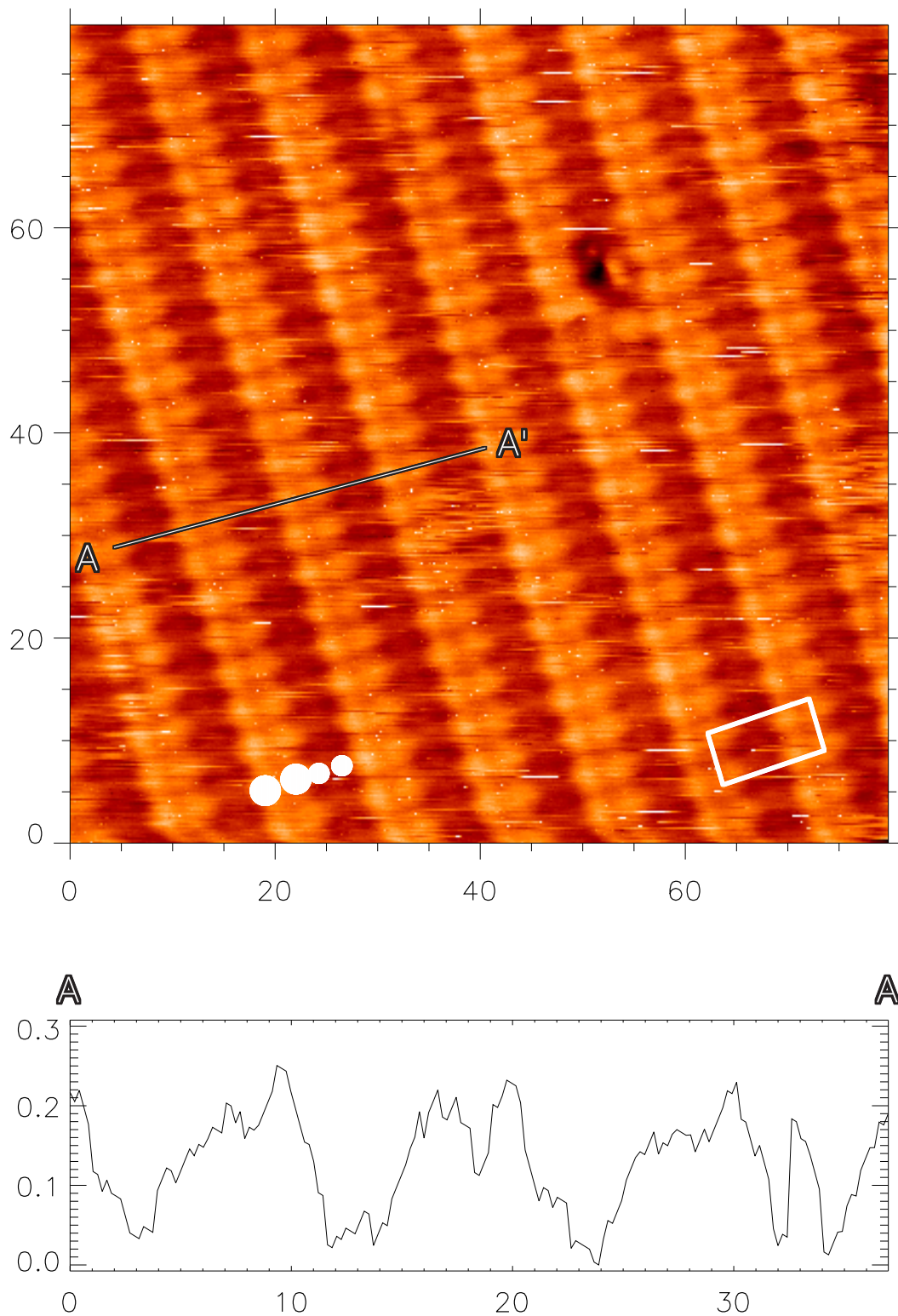


Abbildung 5.8: STM-Bild der  $\text{Cu}_3\text{Au}(110)(1 \times 2)$ -Rekonstruktion. Das Bild wurde bei  $U_B = -0.12\text{V}$  und  $I_T = 2.07\text{nA}$  aufgenommen. Eine  $(1 \times 2)$ -Einheitszelle und die Position von vier Erhöhungen innerhalb einer Einheitszelle sind eingezeichnet. Das Höhenprofil entlang der Linie  $\overline{AA'}$  ist unterhalb des STM-Bildes gezeigt. Die Achsenbeschriftung des STM-Bildes und des Höhenprofils ist jeweils in Ångström angegeben.

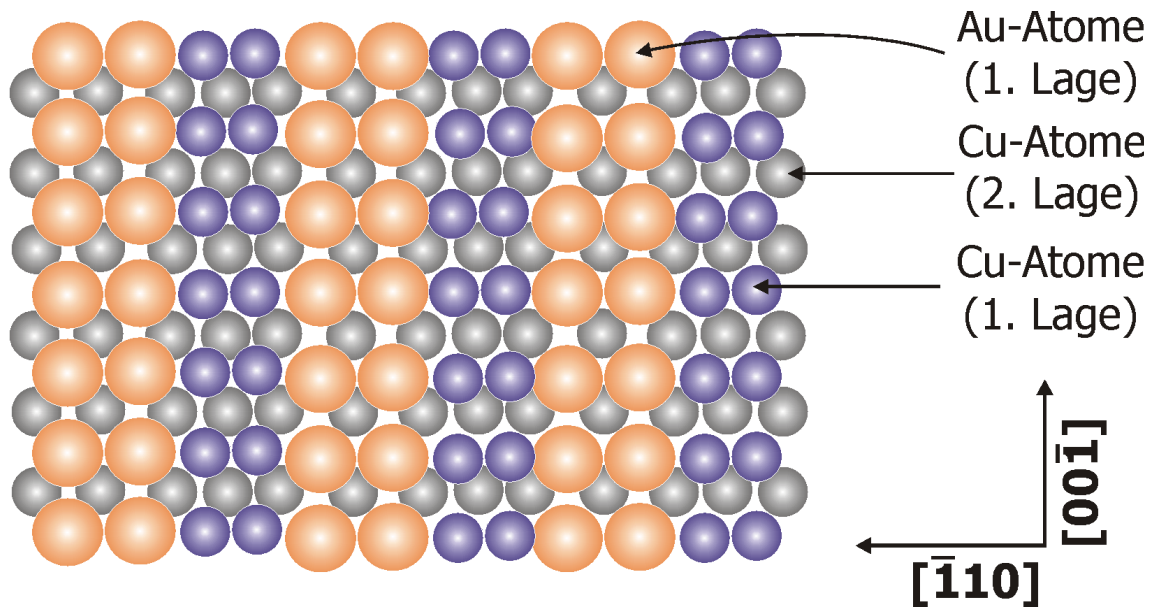


Abbildung 5.9: Strukturmodell der  $\text{Cu}_3\text{Au}(110)(1\times 2)$ -Rekonstruktion nach Niehus *et al.* [104].

zwischen Au- und Cu-Atomen ergibt sich direkt das in Abbildung 5.9 dargestellte Strukturmodell. Hierin wechseln sich jeweils in  $[001]$ -Richtung verlaufende Doppelreihen von Au- mit Doppelreihen von Cu-Atomen ab. Die zweite Lage besteht vollständig aus Cu-Atomen.

### 5.3.3 Die $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Oberfläche

Abbildung 5.10 zeigt zwei LEED-Bilder der  $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Oberfläche. In dem linken der beiden Bilder sind drei Reflexe ganzzahliger Ordnung indiziert. Hier wird wiederum von einem geordneten Volumen ausgegangen, so daß das LEED-Bild auf eine  $(1\times 1)$ -Struktur hindeutet.

Abbildung 5.11 zeigt ein  $1000\text{\AA} \times 700\text{\AA}$  großes STM-Bild der  $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Oberfläche. Es sind mehrere große Terrassen zu erkennen, die durch Einfach- und Mehrfachstufen voneinander getrennt sind.

In Abbildung 5.12 ist ein  $80\text{\AA} \times 80\text{\AA}$  großes STM-Bild gezeigt, in dem die atomare Struktur der Rekonstruktion auf den Terrassenflächen zu erkennen ist. Eine Einheitszelle ist in der Abbildung eingezeichnet. Die hexagonale Struktur der Rekonstruktion ist eindeutig zu erkennen. Die Linie  $\overline{AA'}$  wurde entlang der  $[\bar{1}01]$ -Richtung gelegt. In dem Höhenprofil entlang dieser Linie, das unterhalb des STM-Bildes gezeigt ist, läßt sich erkennen, daß die Erhöhungen  $0.3\text{-}0.4\text{\AA}$  hoch sind und einen Abstand von etwa  $5.6\text{\AA}$  voneinander haben. In den Gräben zwischen den Erhöhungen läßt sich keine weitere Erhöhung festmachen. Aufgrund der bisherigen Erfahrungen auf  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Oberflächen ist anzunehmen, daß es sich bei den abgebildeten Erhöhungen um Au-Atome handelt. Zwischen den einzelnen Au-Atomen wird sich wahrscheinlich ein Cu-Atom befinden, dieses wird jedoch in der STM-Abbildung nicht aufgelöst. Die Position der Au-Atome ist durch große weiße Kreisflächen und die vermutliche Position der Cu-Atome durch



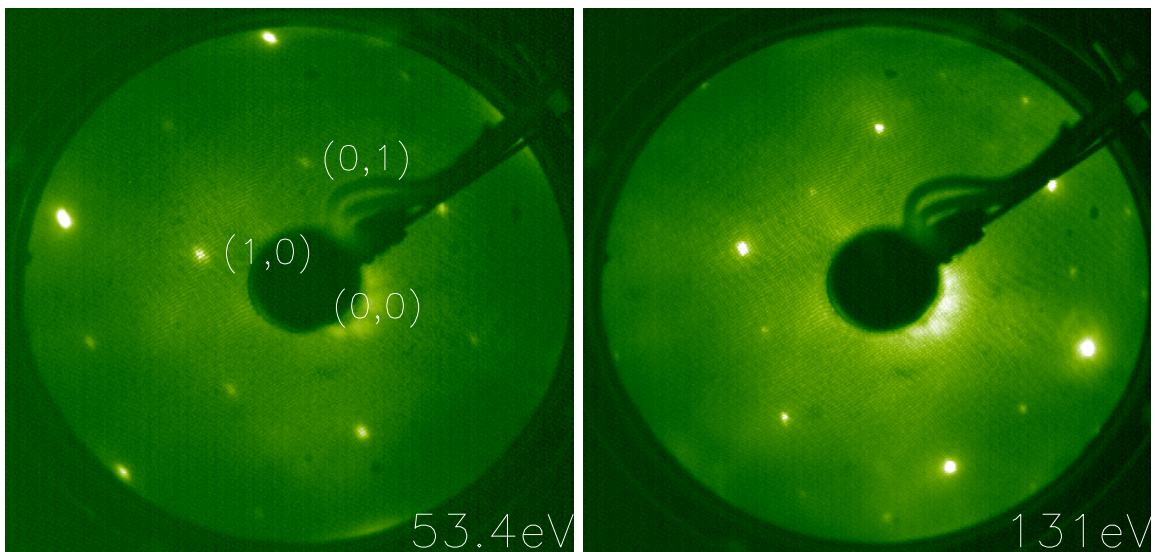


Abbildung 5.10: LEED-Bilder der reinen  $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Oberfläche. Die Bilder zeigen eine  $(1 \times 1)$ -Struktur. In dem linken Bild sind drei ganzzahlige Reflexe indiziert. Die Energien der LEED-Bilder sind unten rechts in den Bildern angegeben.

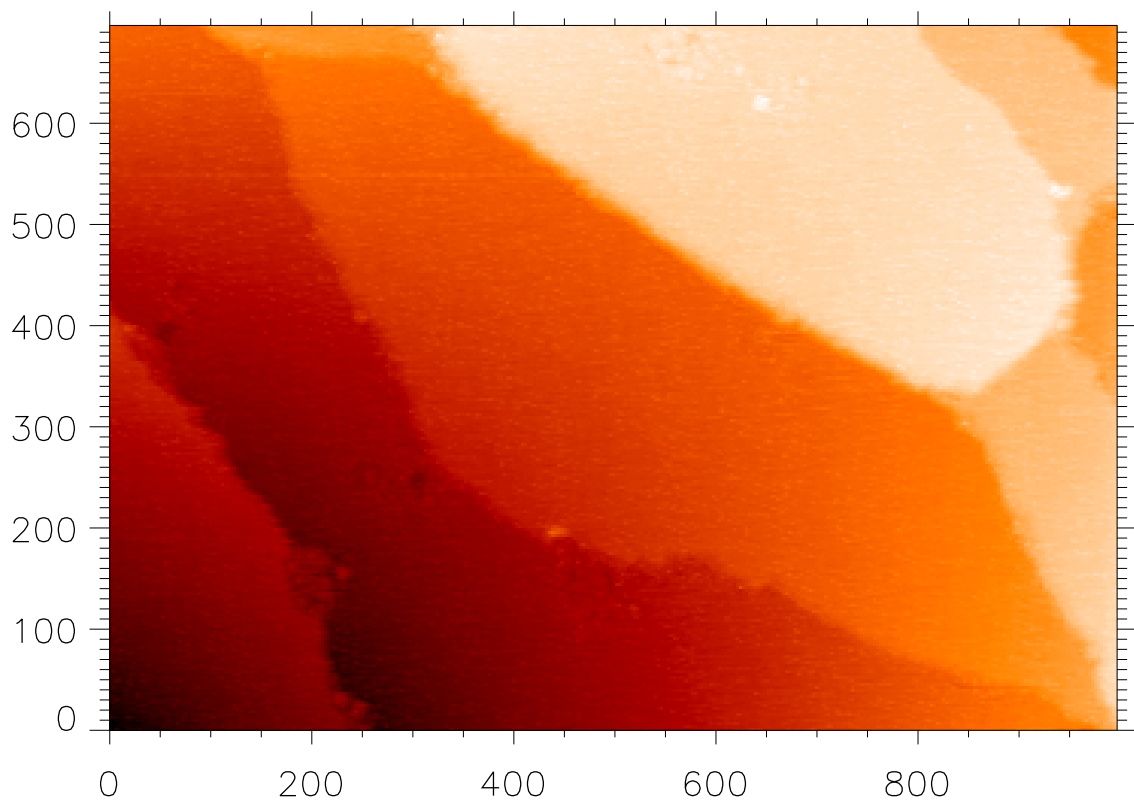


Abbildung 5.11: STM-Bild der  $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Oberfläche. Das STM-Bild wurde bei  $U_B = -0.03\text{V}$  und  $I_T = 4.33\text{nA}$  aufgenommen. Die Achsenbeschriftungen des STM-Bildes sind in  $\text{\AA}$  angegeben.

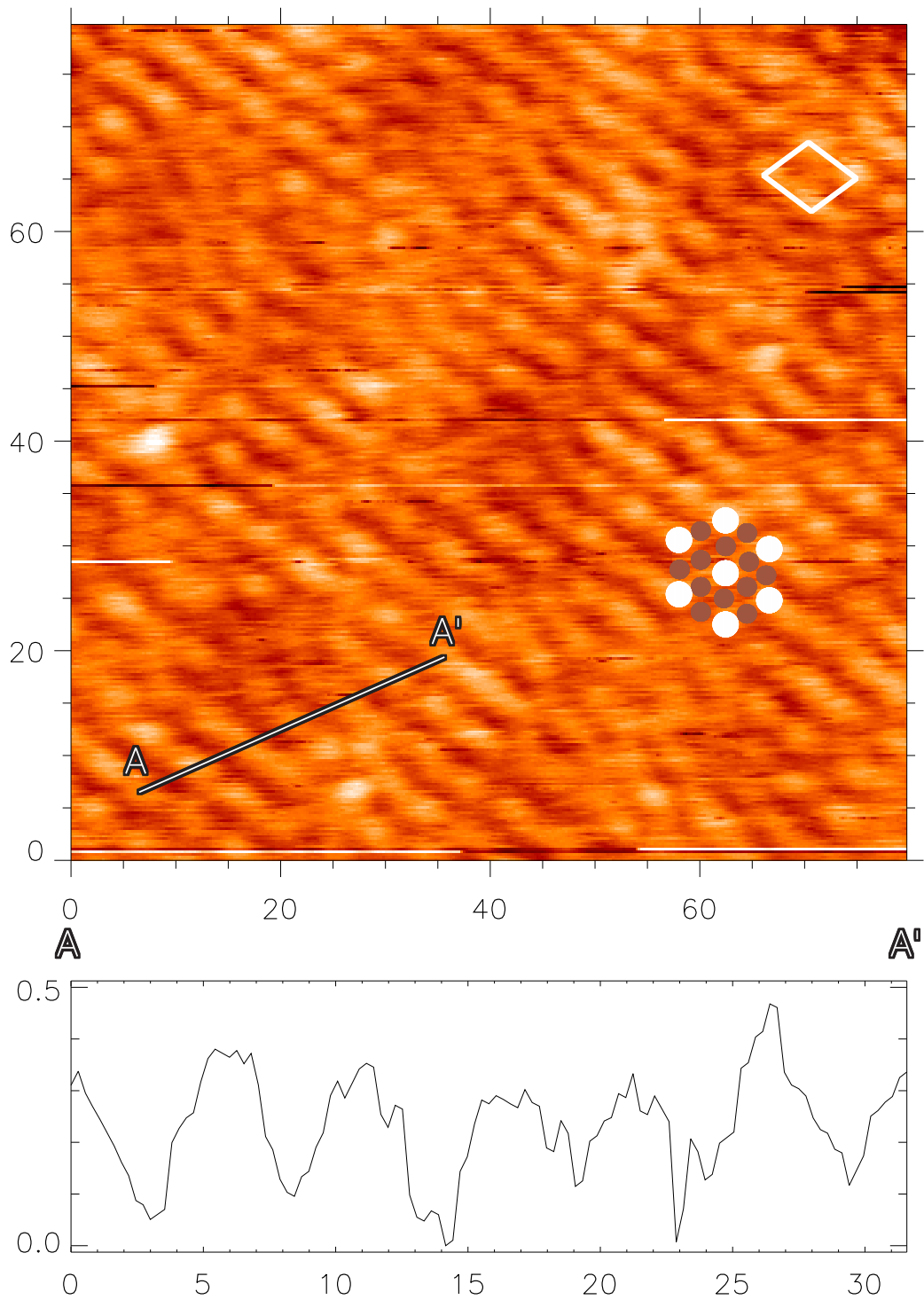


Abbildung 5.12: STM-Bild der  $(1 \times 1)$ -Struktur der  $\text{Cu}_3\text{Au}(111)$ -Oberfläche. Das Bild wurde bei  $U_B = -0.10\text{V}$  und  $I_T = 4.98\text{nA}$  aufgenommen. Eine  $(1 \times 1)$ -Einheitszelle und die Position der Erhöhungen sind eingezeichnet. Zusätzlich ist die vermutliche Position von Cu-Atomen, die in diesem STM-Bild nicht aufgelöst werden, durch kleine dunkel eingefärbte ausgefüllte Kreise markiert. Das Höhenprofil entlang der Linie  $\overline{AA'}$  ist unterhalb des STM-Bildes gezeigt. Die Achsenbeschriftung des STM-Bildes und des Höhenprofils ist jeweils in Ångström angegeben.

kleinere dunklere Kreisflächen markiert.

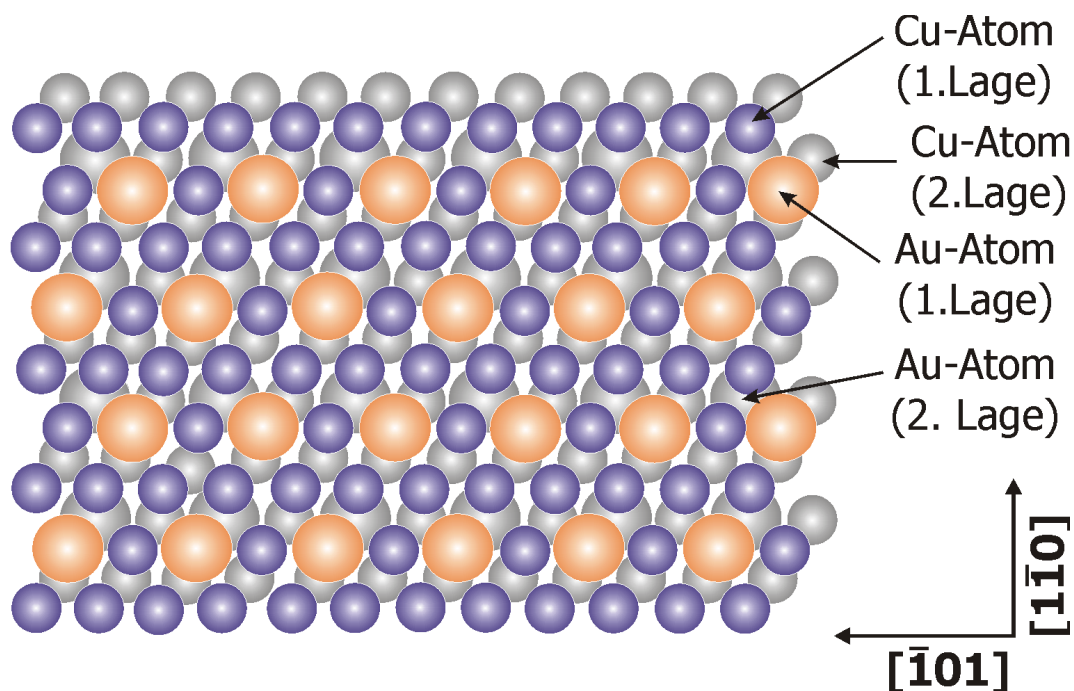


Abbildung 5.13: Strukturmodell der  $Cu_3Au(111)(1\times 1)$ -Struktur. Die Cu-Atome werden in den STM-Bildern dieser Oberfläche nicht abgebildet.

Das Strukturmodell der  $Cu_3Au(111)$ -Oberfläche ist in Abbildung 5.13 dargestellt.

## 5.4 $Au_3Cu$

In diesem Abschnitt werden die Untersuchungen an den reinen  $Au_3Cu$ -Oberflächen wiedergegeben. Es wurden drei  $Au_3Cu$ -Einkristalle mit (001)-, (110)- und (111)-Orientierung und ein durch Magnetron-Sputtern hergestellter  $Au_3Cu$ -Film [105] auf einem Glassubstrat untersucht. Durch elektrochemisches STM wird die Oberfläche von Kristallen stark verändert, und es sind aufwendige Präparationsschritte nötig, um wieder eine ebene und reine Kristalloberfläche zu erhalten. Es ist hingegen einfach, große Mengen an Filmen mit  $Au_3Cu$ -Zusammensetzung durch Magnetron-Sputtern herzustellen. Um zu gewährleisten, daß die Oberfläche dieser Filme den Anforderungen des elektrochemischen STMs genügt, wurde die Oberfläche ebenfalls mit dem STM untersucht.

Sämtliche Proben wurden nach dem selben Verfahren präpariert. Hierbei wurde auf das Verfahren zurückgegriffen, das sich bei den  $Cu_3Au$ -Kristallen bewährt hatte. Die bei den einzelnen Präparationsschritten verwendeten Temperaturen wurden an  $Au_3Cu$  angepaßt. Zunächst wurde die Oberfläche im Vakuum durch wiederholte Sputter-Anneal-Zyklen gereinigt, wobei das Sputtern mit 500eV  $Ar^+$ -Ionen für 30-50min bei Raumtemperatur und das Annealen für 2h bei 600°C erfolgte. Nach dem letzten Annealen wurden die Proben langsam (etwa 2°C/min) bis zur Phasenübergangstemperatur von 200°C [99] abgekühlt und dort für 40h gehalten, um eine Ordnung des Substrates

herbeizuführen. Anschließend wurden die Proben innerhalb von 30min abgekühlt und untersucht.

### 5.4.1 Die $\text{Au}_3\text{Cu}(001)$ -Oberfläche

Abbildung 5.14 zeigt zwei LEED-Bilder der  $\text{Au}_3\text{Cu}(001)$ -Oberfläche. Ein Ausmessen der Abstände ergibt, daß das Volumen hier ungeordnet vorliegt. Dies wird auch bei einem Vergleich dieser LEED-Bilder mit denen der  $\text{Cu}_3\text{Au}(001)$ -Oberfläche in Abbildung 5.2 deutlich. Die Bilder zeigen, daß die Oberfläche eine  $(1 \times 1)$ -Struktur aufweist. Die Reflexe sind scharf und die Hintergrundintensität ist sehr gering, was auf eine wohlgeordnete Rekonstruktion hindeutet.

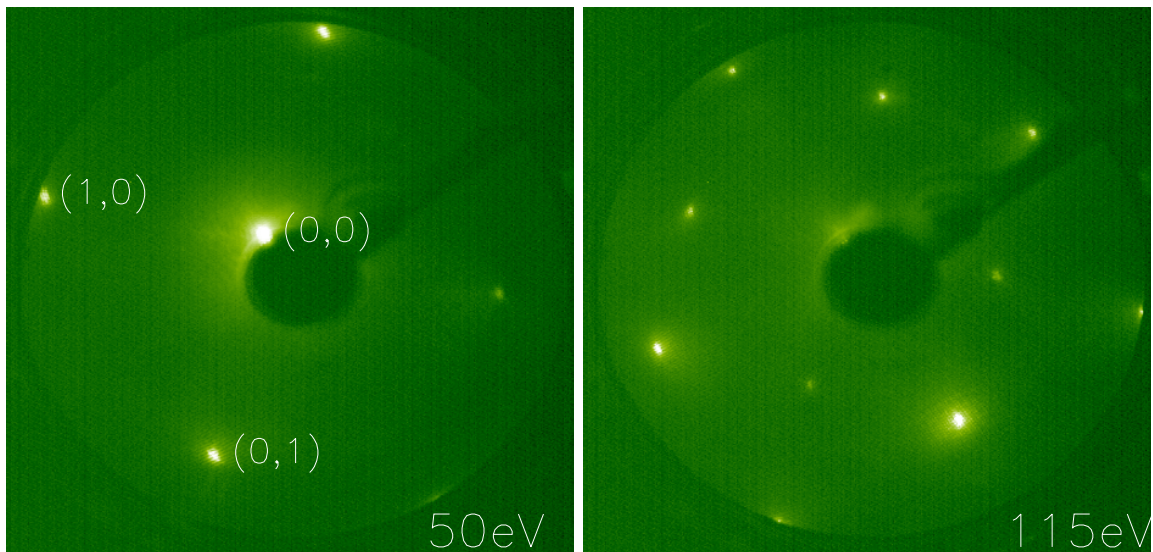


Abbildung 5.14: LEED-Bilder der reinen  $\text{Au}_3\text{Cu}(001)$ -Oberfläche. Die Bilder zeigen eine  $(1 \times 1)$ -Struktur. In dem linken Bild sind drei ganzzahlige Reflexe indiziert. Die Energien der LEED-Bilder sind unten rechts in den Bildern angegeben.

Die durchgeführten STM-Messungen bestätigen den aus den LEED-Bildern gewonnenen Eindruck. In Abbildung 5.15 ist ein  $1000\text{\AA} \times 1000\text{\AA}$  großes STM-Bild zu sehen, in dem große ebene Terrassen zu erkennen sind. Auffällig ist eine relativ große Anzahl von Erhöhungen die alle eine einheitliche Höhe von etwas mehr als  $1\text{\AA}$  aufweisen. Die Höhenlinie des Schnittes entlang der Linie  $\overline{AA'}$  ist unterhalb des STM-Bildes dargestellt. Es ist zu erkennen, daß die Stufenhöhe etwa  $2\text{\AA}$  beträgt, was genau einem Lagenabstand beim  $\text{Au}_3\text{Cu}$  entspricht.

In Abbildung 5.16 ist ein  $82\text{\AA} \times 81\text{\AA}$  großes STM-Bild zu sehen, in dem die  $(1 \times 1)$ -Struktur der Oberfläche aufgelöst ist. Die Abstände der einzelnen abgebildeten Erhöhungen voneinander beträgt sowohl in  $[\overline{110}]$ - als auch in  $[\overline{1\overline{1}0}]$ -Richtung  $2.8\text{\AA}$ , was bei einer, durch unsere SXR-Messungen ermittelten, Gitterkonstante von  $3.99\text{\AA}$  für eine  $(1 \times 1)$ -Struktur zu erwarten war. In der Abbildung sind zwei unterschiedliche Störungen der ebenen  $(1 \times 1)$ -Struktur zu sehen. Durch die erste Art der Störung (I) ist die Linie  $\overline{AA'}$  gezogen. Die Störung hat eine Ausdehnung von  $4 \times 4$ -Gitterplätzen. Außen befinden sich abgesenkt abgebildete Bereiche und in der Mitte wird der Bereich

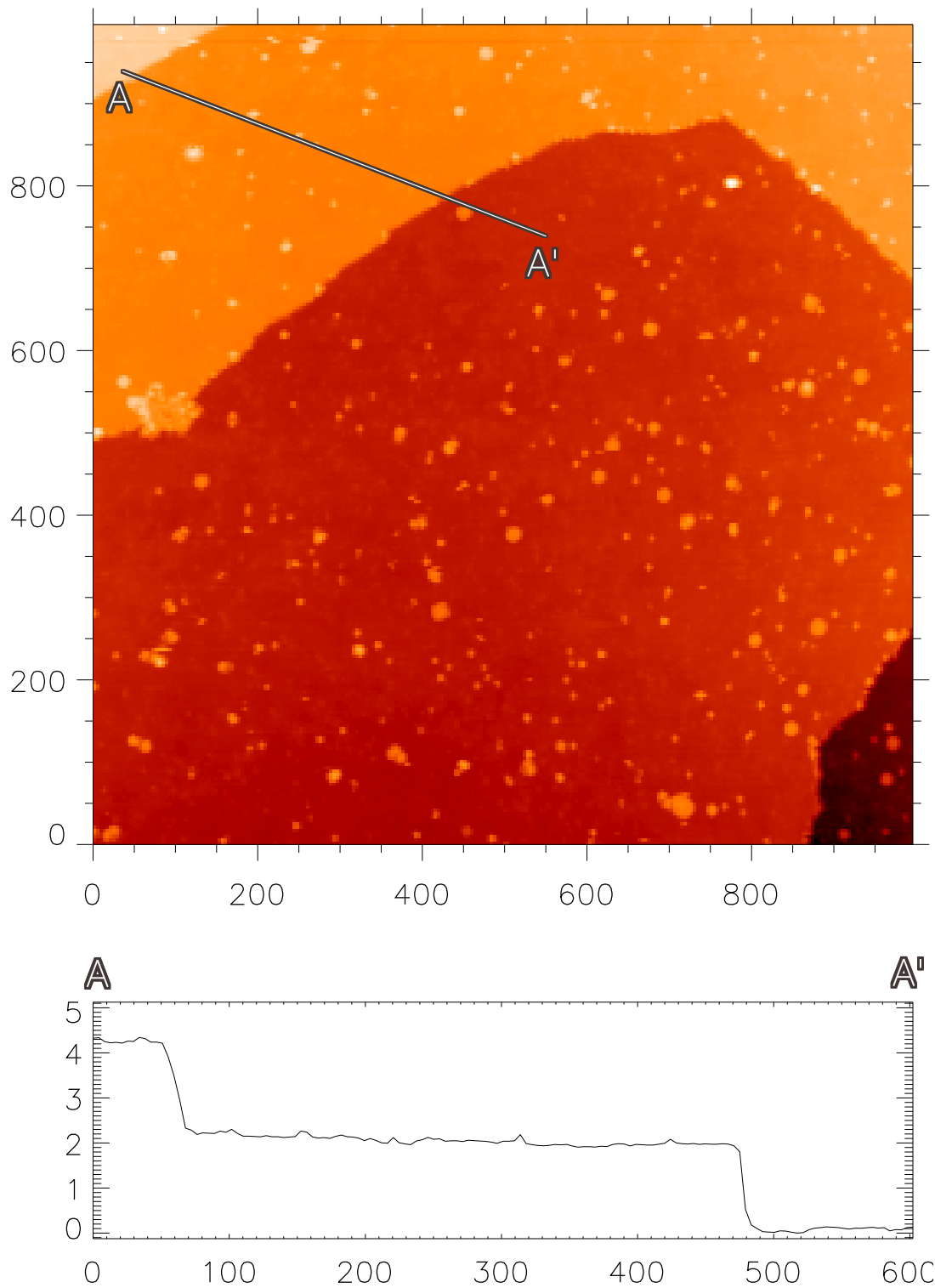


Abbildung 5.15: STM-Bild der reinen  $Au_3Cu(001)$ -Oberfläche. Das STM-Bild wurde bei  $U_B = -1.35V$  und  $I_T = 1.51nA$  aufgenommen. Es zeigt große ebene Terrassen, die jeweils durch Einfachstufen getrennt sind, wie aus dem Höhenprofil entlang der Linie  $\overline{AA'}$  zu erkennen ist. Die Achsenbezeichnungen des Bildes und des Höhenprofils sind jeweils in  $\text{\AA}$  angegeben.

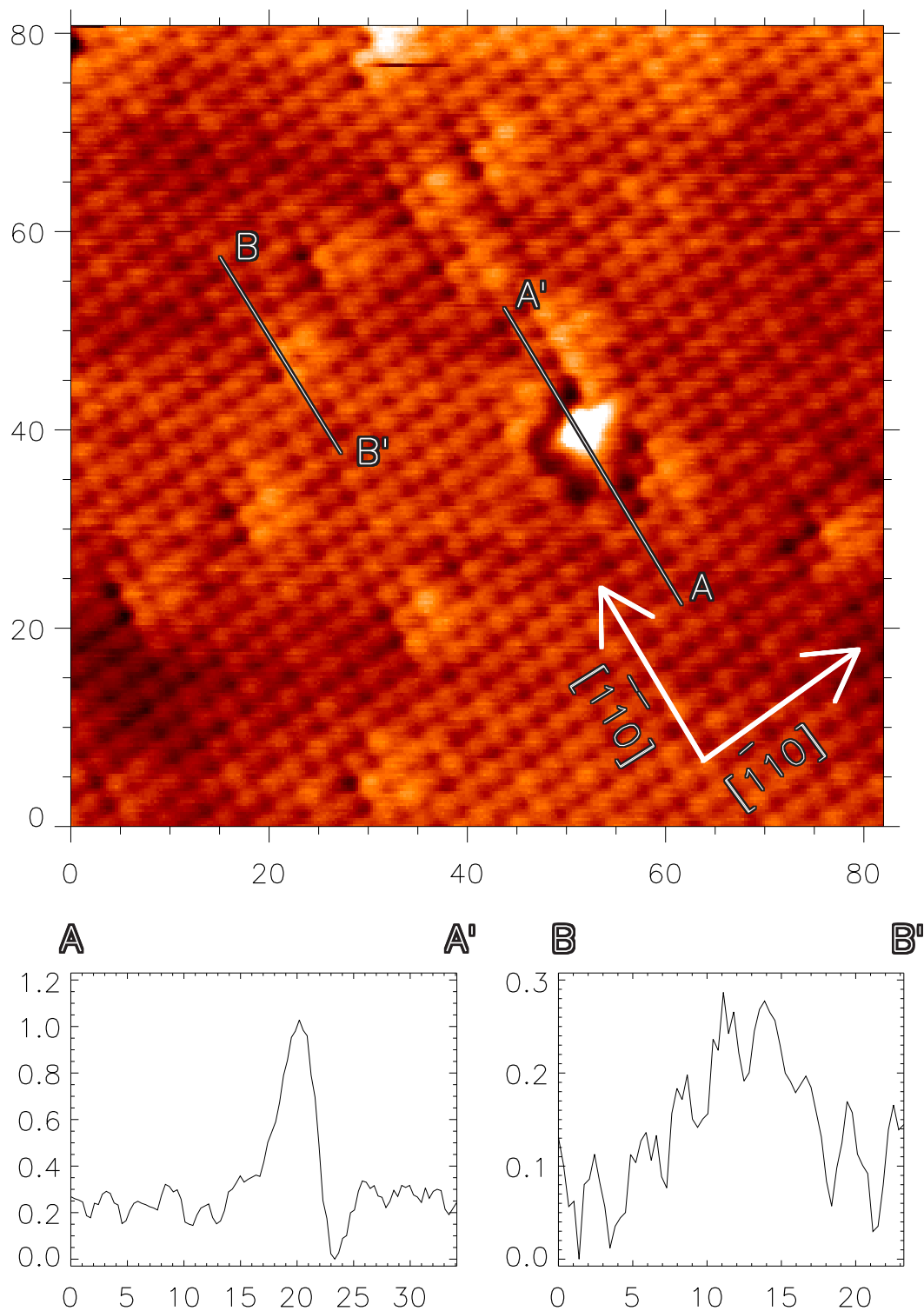


Abbildung 5.16: STM-Bild der  $\text{Au}_3\text{Cu}(001)(1\times 1)$ -Struktur. Die Aufnahme des Bildes erfolgte bei  $U_B = -1.35\text{V}$  und  $I_T = 1.51\text{nA}$ . Es sind deutlich zwei unterschiedliche Störungen der Oberflächenstruktur zu erkennen. Unterhalb des STM-Bildes sind die Höhenprofile entlang der Linien  $\overline{AA'}$  und  $\overline{BB'}$  durch die unterschiedlichen Störungen dargestellt. Die Achsenbeschriftungen des STM-Bildes und der Höhenprofile sind in Ångström angegeben.

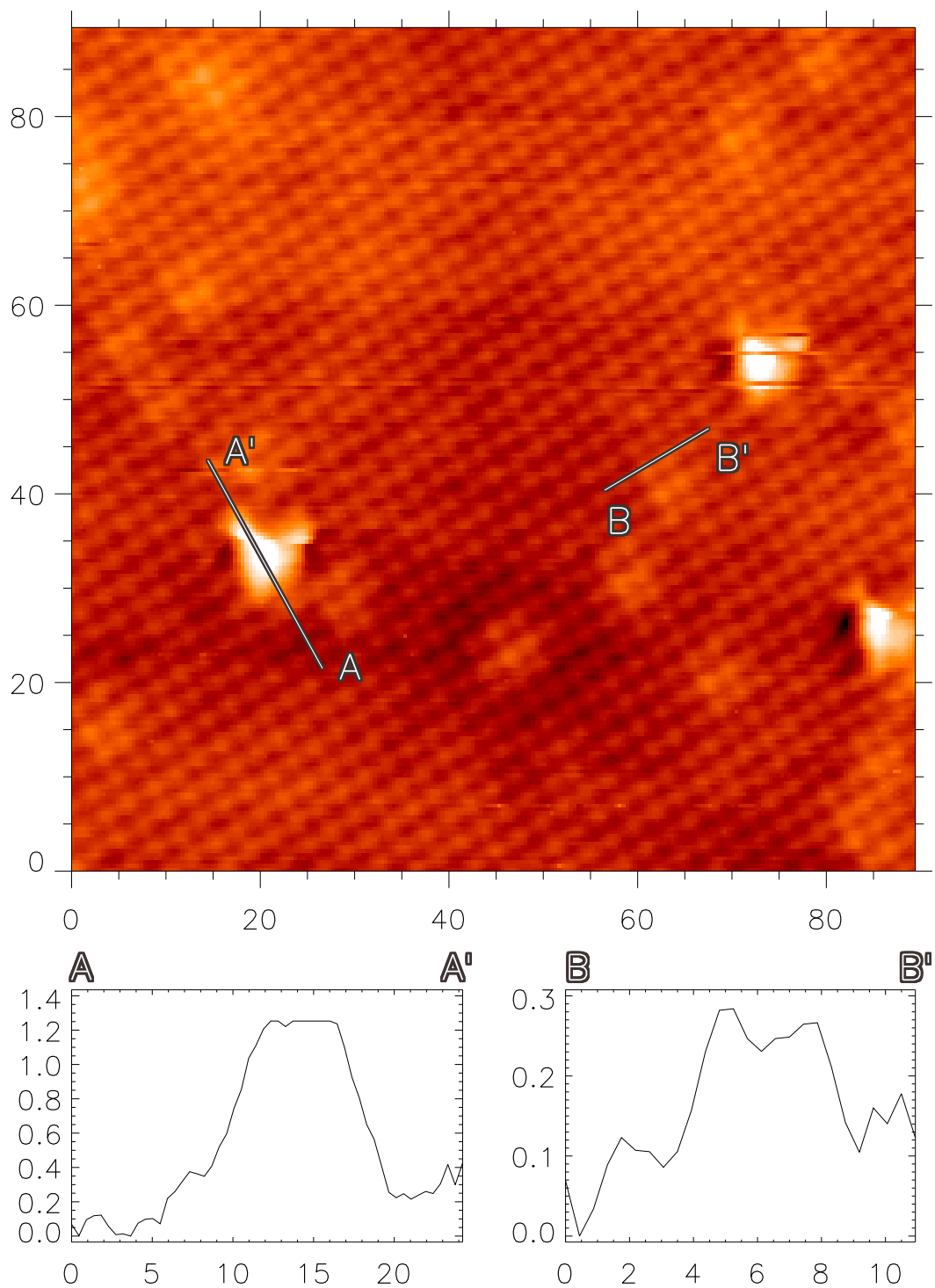


Abbildung 5.17: STM-Bild der  $Au_3Cu(001)(1\times 1)$ -Struktur, welches auf einem anderen Bereich der Probe aufgenommen wurde. Das Bild wurde bei  $U_B = -0.99V$  und  $I_T = 1.51nA$  aufgenommen. Es sind dieselben Störungen der Oberflächenstruktur wie in Abbildung 5.16 zu erkennen. Unterhalb des STM-Bildes sind die Höhenprofile entlang der Linien  $\overline{AA'}$  und  $\overline{BB'}$  durch die unterschiedlichen Störungen dargestellt. Die Achsenbeschriftungen des STM-Bildes und der Höhenprofile sind in Ångström angegeben.

deutlich höher abgebildet. Das Höhenprofil entlang  $\overline{AA'}$  ist unterhalb des STM-Bildes auf der linken Seite abgebildet. Es zeigt, daß die Störung etwa  $0.8\text{\AA}$  oberhalb der übrigen Oberfläche abgebildet wird. Da der Schnitt entlang der  $[\overline{110}]$ -Richtung liegt, läßt sich auch der Abstand der Erhöhungen voneinander ( $2.8\text{\AA}$ ) aus dem Höhenprofil ablesen. Die zweite Art der Störung (II) ist wesentlich unauffälliger. Sie besteht aus einem kleinen Bereich, der häufig genau  $2 \times 2$  Erhöhungen beinhaltet, die etwas höher abgebildet werden. Das Höhenprofil entlang der Linie  $\overline{BB'}$  zeigt, daß die Erhöhungen etwa  $0.1\text{-}0.2\text{\AA}$  höher abgebildet werden.

Abbildung 5.17 zeigt ein  $90\text{\AA} \times 90\text{\AA}$  großes STM-Bild von einem anderen Bereich der Probe. Auch in diesem Bild sind deutlich die beiden unterschiedlichen Störungen (I) und (II) abgebildet. Die Form von Störung (I) ist etwas anders, als in Abbildung 5.16, die Fläche und die Höhe sind jedoch vergleichbar. Das Höhenprofil entlang  $\overline{AA'}$  zeigt einen Schnitt durch Störung (I), das Höhenprofil entlang  $\overline{BB'}$  einen Schnitt durch Störung (II).  $\overline{BB'}$  verläuft in  $[\overline{100}]$ -Richtung, und hier läßt sich erkennen, daß der Abstand zwischen zwei Erhöhungen in dieser Richtung ebenfalls etwa  $2.8\text{\AA}$  beträgt.

Ein Vergleich mit dem Übersichtsbild (Abbildung 5.15) zeigt, daß die dort abgebildeten kleinen Defekte von Ausdehnung und Höhe genau der Störung (I) entsprechen. Durch statistische Auswertung einiger STM-Bilder wurde ermittelt, daß Störung (I)  $5.7 \pm 0.5\%$  und Störung (II)  $11.6 \pm 0.5\%$  der Oberfläche bedeckt. Eine Interpretation dieser Ergebnisse anhand der STM-Bilder alleine ist nicht möglich. Die STM-Untersuchungen haben gezeigt, daß sich eine wohlgeordnete und ebene  $(1 \times 1)$ -Struktur ausbildet. Über die chemische Zusammensetzung der Oberfläche oder die Art und Ursache der beiden unterschiedlichen Störungen kann nur spekuliert werden.

Um diesen - für die angestrebten Untersuchungen mit elektrochemischen STM elementar wichtigen - Fragen nachzugehen, wurden an derselben Probe SXRD-Messungen durchgeführt. Auf die Auswertung der SXRD-Messungen soll hier nicht weiter eingegangen werden. Sie wurde von Oliver Bunk durchgeführt und ist - zusammen mit den STM-Ergebnissen - veröffentlicht [106]. Interessant sind hier nur die Ergebnisse der Auswertung, die in Tabelle 5.1 zusammengefaßt sind. Das reduzierte  $\chi^2$  für die Anpassung lag bei 1.9, so daß das Modell die Meßdaten hervorragend wiedergibt.

Die Werte in Tabelle 5.1 geben die atomare Anordnung der  $\text{Au}_3\text{Cu}(001)$ -Fläche bis zur 4. Lage an. Die Auswertung hat zusätzlich ergeben, daß das Volumen des  $\text{Au}_3\text{Cu}$ -Kristalles ungeordnet ist, die einzelnen Gitterplätze also stöchiometrisch besetzt sind. Das bedeutet, daß bei Betrachtung eines Gitterplatzes dieser mit 75%iger Wahrscheinlichkeit mit einem Au- und mit 25%iger Wahrscheinlichkeit mit einem Cu-Atom besetzt ist. Die Bezeichnung der Atome in der Tabelle bezieht sich auf die graphische Darstellung des Strukturmodelles in Abbildung 5.18. In den Spalten "(x,y)-Position" und "z-Position" wird der Gitterplatz festgelegt, an dem sich ein, in der Spalte "Atom" spezifiziertes, Atom befindet. In der Spalte "Anteil" wird angegeben, mit welcher Wahrscheinlichkeit der Gitterplatz von diesem Atom besetzt ist. Die Summe der Anteile sollte für jede Lage 100% ergeben, die auftretenden Abweichungen resultieren aus Abweichungen in der Analyse der SXRD-Daten. Die Besetzungsparameter waren in der Datenanpassung freie Parameter, so daß die geringe Abweichung der Summe der Anteile von 100% einen weiteren Hinweis auf die Qualität der Datenanpassung liefert. Die letzte Spalte gibt die z-Position in  $\text{\AA}$  wieder, wobei die z-Position der 4. Lage als



Lage	Atom	Anteil [%]	$(x,y)$ -Pos. [L]	$z$ -Pos. [L]	$z$ - Pos. [Å]
1	Cu (I)	5.3	(0.0,0.0)	1.64	6.58
	Au (I)	10.9	(0.0,0.0)	1.43	5.75
2	Au (II)	81.4	(0.0,0.0)	1.40	5.63
	Au (III)	5.8	(0.0,0.0)	1.10	4.43
	Au (IV)	11.0	(0.5,0.5)	1.00	4.03
3	Cu (II)	79.5	(0.5,0.5)	0.92	3.71
	Au	100.0	(0.0,0.0)	0.50	2.04
4	Au	75.0	(0.5,0.5)	-0.01	0.00
	Cu	25.0	(0.5,0.5)	-0.01	0.00

Tabelle 5.1: Ergebnisse der SXRDMessungen an der reinen  $Au_3Cu(001)$ -Oberfläche. Der *Anteil* gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit sich ein *Atom* auf dem durch die  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Position bestimmten Gitterplatz befindet. Die Positionen sind in sogenannten LEED-Koordinaten (L) gegeben, bei denen die Einheitsvektoren bei der (001)-Fläche durch  $\frac{1}{2}[110]$ ,  $\frac{1}{2}[\bar{1}10]$  und  $[001]$  gegeben sind. Die Gitterkonstante von  $Au_3Cu$  beträgt  $3.99\text{\AA}$ . In der letzten Spalte sind die  $z$ -Positionen in  $\text{\AA}$  umgerechnet, wobei die  $z$ -Position der 4. Lage als Nullpunkt gesetzt wurde.

Nullpunkt gesetzt wurde.

Die 4. Lage entspricht vollständig der Volumenstruktur, die Gitterplätze sind zu 75% mit Au und zu 25% mit Cu besetzt. In der 3. Lage sind sämtliche Gitterplätze durch Au-Atome besetzt. Die Lage befindet sich etwa eine halbe Gitterkonstante oberhalb der 4. Lage. Der Aufbau der 2. Lage ist deutlich unterschiedlich. Die Lage besteht zu 79.5% aus Cu- und zu 16.8% aus Au-Atomen. Die Cu(II)-Atome und die Au(IV)-Atome befinden sich hierbei auf Gitterplätzen, wobei die Cu-Atome  $0.3\text{\AA}$  tiefer liegen als die Au-Atome. Die Position der Au(III)-Atome unterscheidet sich deutlich. Diese Atome sind direkt über Atomen der 3. Lage (*on top*) positioniert und liegen dementsprechend auch  $0.4\text{\AA}$  höher als die Au(IV)-Atome. Die oberste Lage besteht zu 92.3% aus Au- und zu 5.3% aus Cu-Atomen. Alle Atome liegen lateral auf Gitterplätzen, ihre  $z$ -Position unterscheidet sich jedoch deutlich. Die Au(II)-Atome liegen etwas weniger als eine halbe Gitterkonstante oberhalb der Cu(II)-Atome der 2. Lage. Auch die Besetzungszahl dieser Au(II)-Atome entspricht ungefähr der der Cu(II)-Atome. Diese Atome stellen 81.4% der Oberflächenatome, so daß ihre Position die Höhe der Oberfläche definiert. Die Au(I)-Atome liegen etwa  $0.1\text{\AA}$  höher als die Au(II)-Atome. Ihre Besetzungszahl von 10.9% entspricht der der Au(IV)-Atome in der 2. Lage, so daß anzunehmen ist, daß die Au(I)-Atome direkt über den Au(IV)-Atomen der 2. Lage liegen. Die Besetzungszahl entspricht in etwa dem, durch die statistische Auswertung der STM-Bilder gewonnenen, Anteil der Störung (II) an der Oberfläche. Somit läßt sich die  $0.1\text{-}0.2\text{\AA}$  höhere Abbildung der Störung (II) durch Au-Atome in der 2. Lage erklären. Die Cu(I)-Atome liegen  $0.95\text{\AA}$  über den Au(I)-Atomen. Ihre Besetzungszahl von 5.3% ist der der Au(III)-Atome ähnlich. Somit ist anzunehmen, daß sich die Cu(I)-Atome direkt oberhalb (*on top*) der Au(III)-Atome der 2. Lage befinden. Sowohl die Höhe über der Oberfläche als auch die Besetzungszahlen sind den aus den STM-Bildern für die Störung (I) ermittelten Werten sehr ähnlich. Die Störung (I) entspricht einem

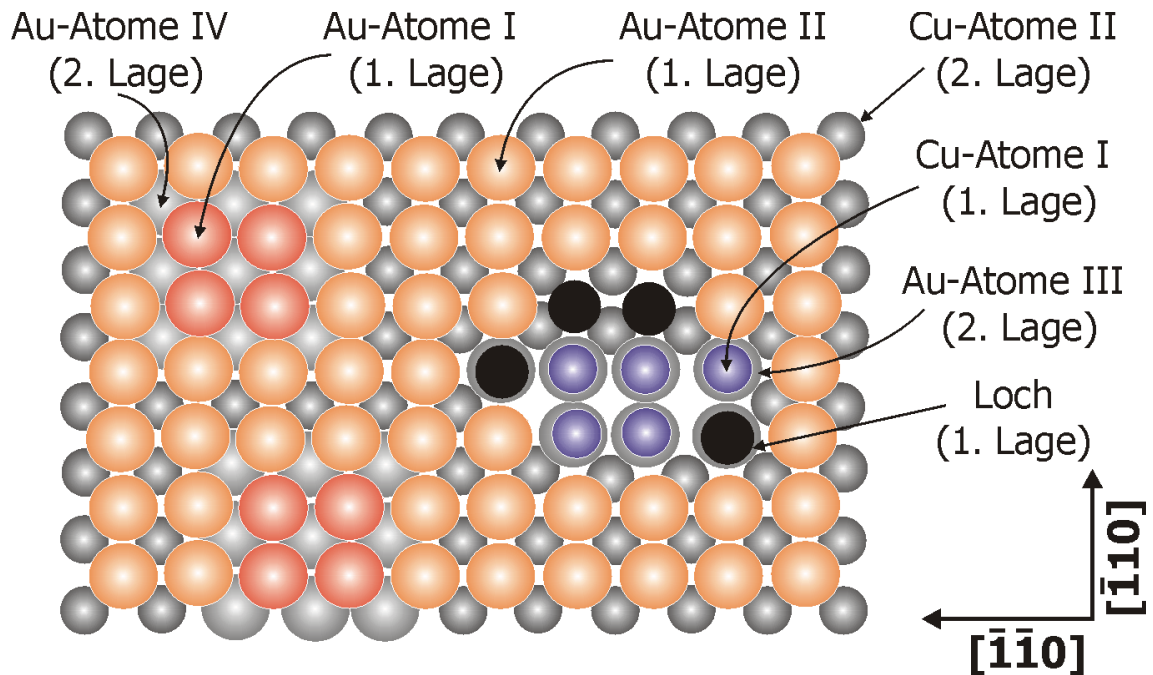


Abbildung 5.18: Strukturmodell der  $\text{Au}_3\text{Cu}(001)$ -Oberfläche in der Aufsicht. In der Abbildung sind die unterschiedliche Atome mit den im Text und in der Tabelle 5.1 verwendeten Bezeichnungen versehen. In dem Modell sind sowohl die Struktur der "normalen" Oberflächenstruktur, bestehend aus Cu(II)- und Au(II)-Atomen als auch der Störung (I), bestehend aus Au(I)- und Au(IV)-Atomen, und der Störung (II), bestehend aus Cu(I)-, Au(III)-Atomen und Fehlstellen, dargestellt. Die Seitenansicht in Abbildung 5.19 verdeutlicht die Struktur weiter.

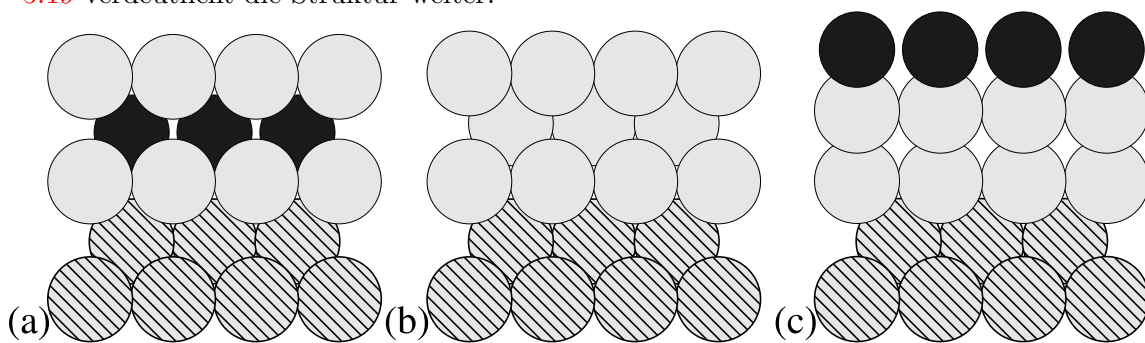


Abbildung 5.19: Seitenansicht der drei unterschiedlichen Konfigurationen der obersten Lagen der  $\text{Au}_3\text{Cu}(001)$ -Oberfläche. Der Blick geht in  $[\bar{1}10]$ -Richtung. Au-Atome sind grau und Cu-Atome schwarz und mit kleinerem Radius dargestellt. Die gestreiften Atome der 4. und 5. Lage entsprechen der Volumenstruktur und sind mit 75% Wahrscheinlichkeit Au- und mit 25% Wahrscheinlichkeit Cu-Atome. In a) ist die Struktur der "normalen" Oberfläche, in b) die von Störung (II) und in c) die von Störung (I) dargestellt.

Stapelfehler in den obersten Lagen, bei dem Cu-Atome in der obersten Lage zu finden sind.

Das Strukturmodell der drei unterschiedlichen Konfigurationen der "normalen" Oberfläche, der Störung (I) und der Störung (II) sind in Abbildung 5.19 in der Seitenansicht wiedergegeben. Hierbei ist deutlich der Stapelfehler, der Störung (I) ausmacht, zu erkennen.

### 5.4.2 Die $Au_3Cu(110)$ -Oberfläche

In Abbildung 5.20 sind zwei LEED-Bilder der reinen  $Au_3Cu(110)$ -Oberfläche zu sehen. In dem linken der beiden Bilder sind drei Reflexe ganzzahliger Ordnung gekennzeichnet. Aufgrund der Abstände der Reflexe voneinander kann hier, ebenso wie im vorigen Abschnitt, auf ein ungeordnetes Volumen geschlossen werden. Entlang der im reziproken Raum kürzeren Richtung sind drei  $\frac{1}{4}$ -Reflexe zu sehen, so daß eine  $(1 \times 4)$ -Rekonstruktion vorliegt. Die Reflexe sind scharf und die Hintergrundintensität ist sehr gering, was auf eine ebene und einheitlich rekonstruierte Oberfläche hindeutet.

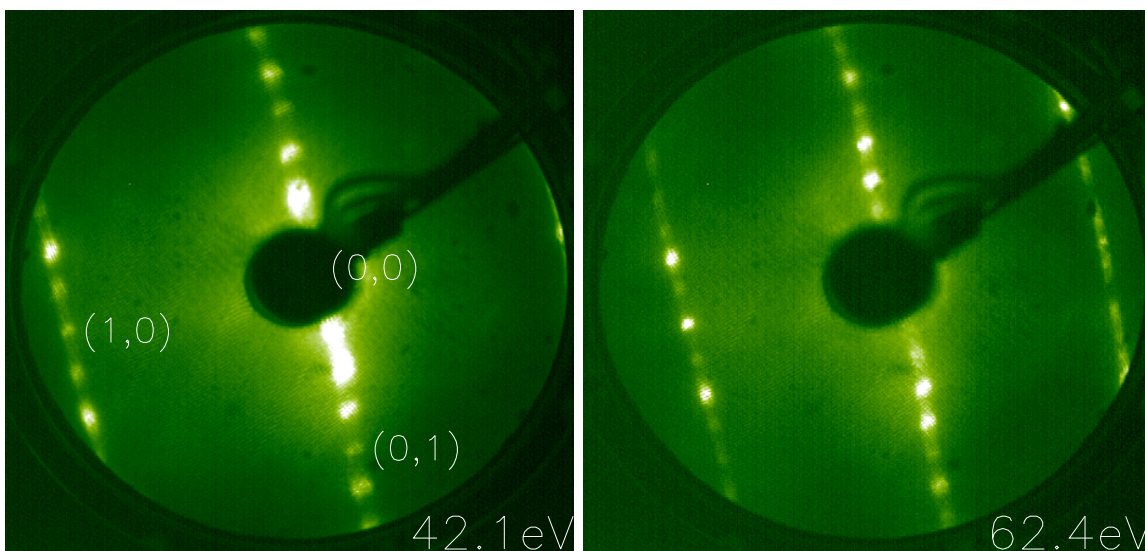


Abbildung 5.20: LEED-Bilder der reinen  $Au_3Cu(110)$ -Oberfläche. Die Bilder zeigen eine  $(1 \times 4)$ -Rekonstruktion. In dem linken Bild sind drei ganzzahlige Reflexe indiziert. Die Energien der LEED-Bilder sind unten rechts in den Bildern angegeben.

In Abbildung 5.21 ist ein  $1200\text{\AA} \times 1200\text{\AA}$  großes STM-Bild zu sehen. Unten rechts in der Abbildung sind zwei kristallographische Richtungen in der Oberfläche eingezeichnet. Es sind mehrere Terrassen zu erkennen, die in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung wesentlich länger sind als in  $[001]$ -Richtung. In  $[001]$ -Richtung sind die Terrassen durch Einfachstufen mit einer Höhe von etwa  $1.5\text{\AA}$  voneinander getrennt, in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung treten vereinzelt auch Mehrfachstufen auf. Auf den Terrassen ist eine periodische Abfolge von Streifen parallel zur  $[1\bar{1}0]$ -Richtung zu erkennen.

In Abbildung 5.22 ist ein  $120\text{\AA} \times 120\text{\AA}$  großer Bereich der Oberfläche abgebildet. In diesem Bild wird die atomare Struktur auf den Terrassen aufgelöst. Eine

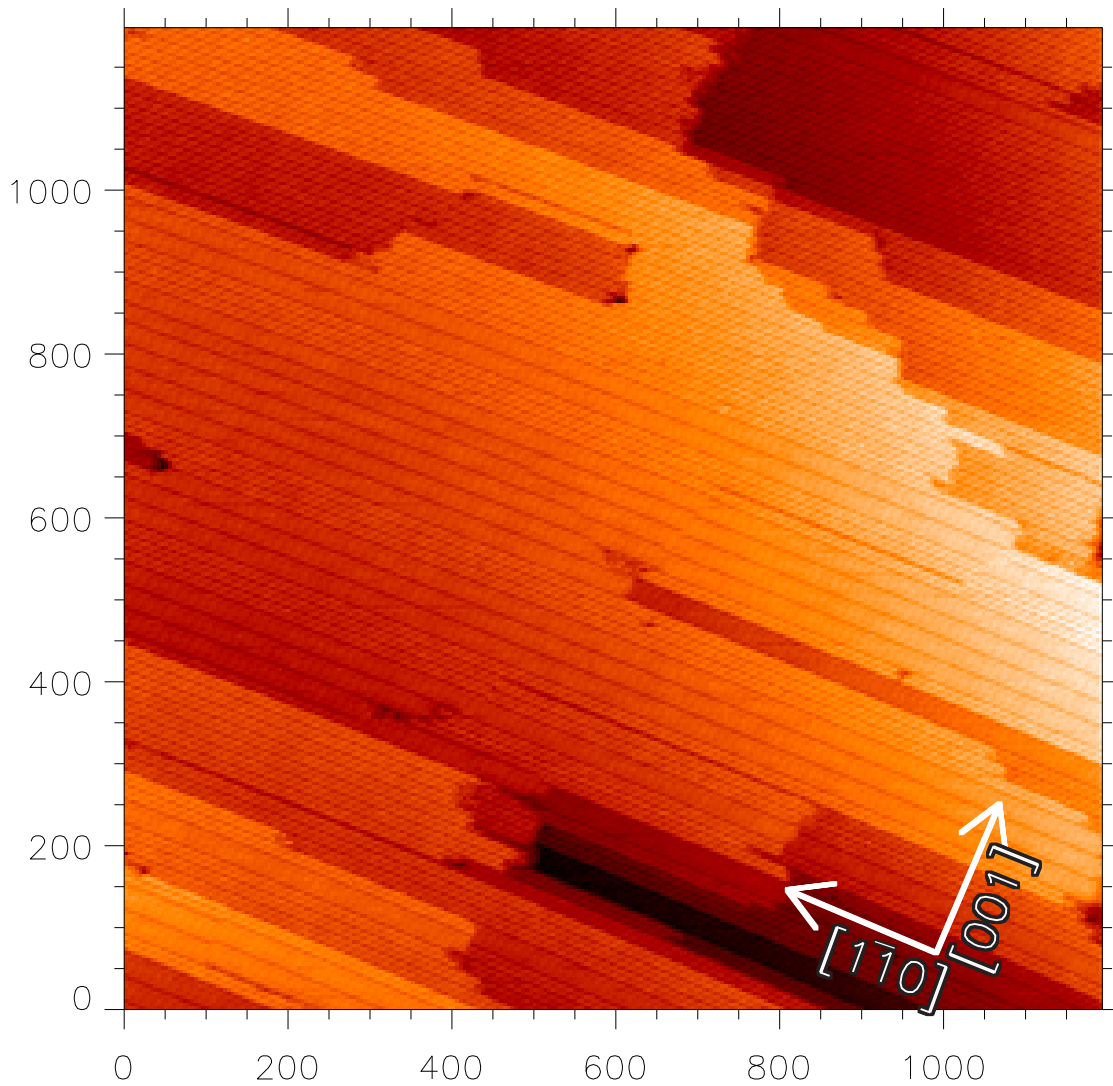


Abbildung 5.21: STM-Bild der reinen  $\text{Au}_3\text{Cu}(110)$ -Oberfläche. Das STM-Bild wurde bei  $U_B = -0.11\text{V}$  und  $I_T = 0.48\text{nA}$  aufgenommen. Die Achsenbezeichnungen des Bildes sind in  $\text{\AA}$  angegeben.

$(1 \times 4)$ -Einheitszelle ist in der Abbildung eingezeichnet. Die Abmessungen der  $(1 \times 4)$ -Einheitszelle bedürfen einer näheren Betrachtung. Aus den STM-Bildern geht hervor, daß die vierfache Periodizität entlang der  $[001]$ -Richtung verläuft und die Seitenlänge der Einheitszelle etwa  $16\text{\AA}$  beträgt. In  $[1\bar{1}0]$ -Richtung beträgt die Seitenlänge der Einheitszelle nur  $2.8\text{\AA}$ . Bei einer  $\text{Au}_3\text{Cu}(110)$ -Oberfläche mit  $L1_2$  Struktur (siehe Abbildung 5.1) sollte die  $(1 \times 1)$ -Einheitszelle  $4\text{\AA} \times 5.6\text{\AA}$  groß sein, wobei der längere Vektor in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung verläuft. Die vorliegende Rekonstruktion hätte dann eine  $(4 \times \frac{1}{2})$ -Einheitszelle. Liegt jedoch ein ungeordneter  $\text{Au}_3\text{Cu}$ -Kristall vor, so hat die  $(1 \times 1)$ -Einheitszelle die Abmessungen  $2.8\text{\AA} \times 4\text{\AA}$ , wobei der längere Vektor in  $[001]$ -Richtung zeigt, so daß die Rekonstruktion als  $(1 \times 4)$  bezeichnet wird. Somit zeigen schon LEED- und STM-Messungen, daß ein ungeordneter  $\text{Au}_3\text{Cu}$ -Kristall vorliegt, wie anschließend bei den SXRDMessungen bestätigt wurde. Die Rekonstruktion besteht aus zwei in

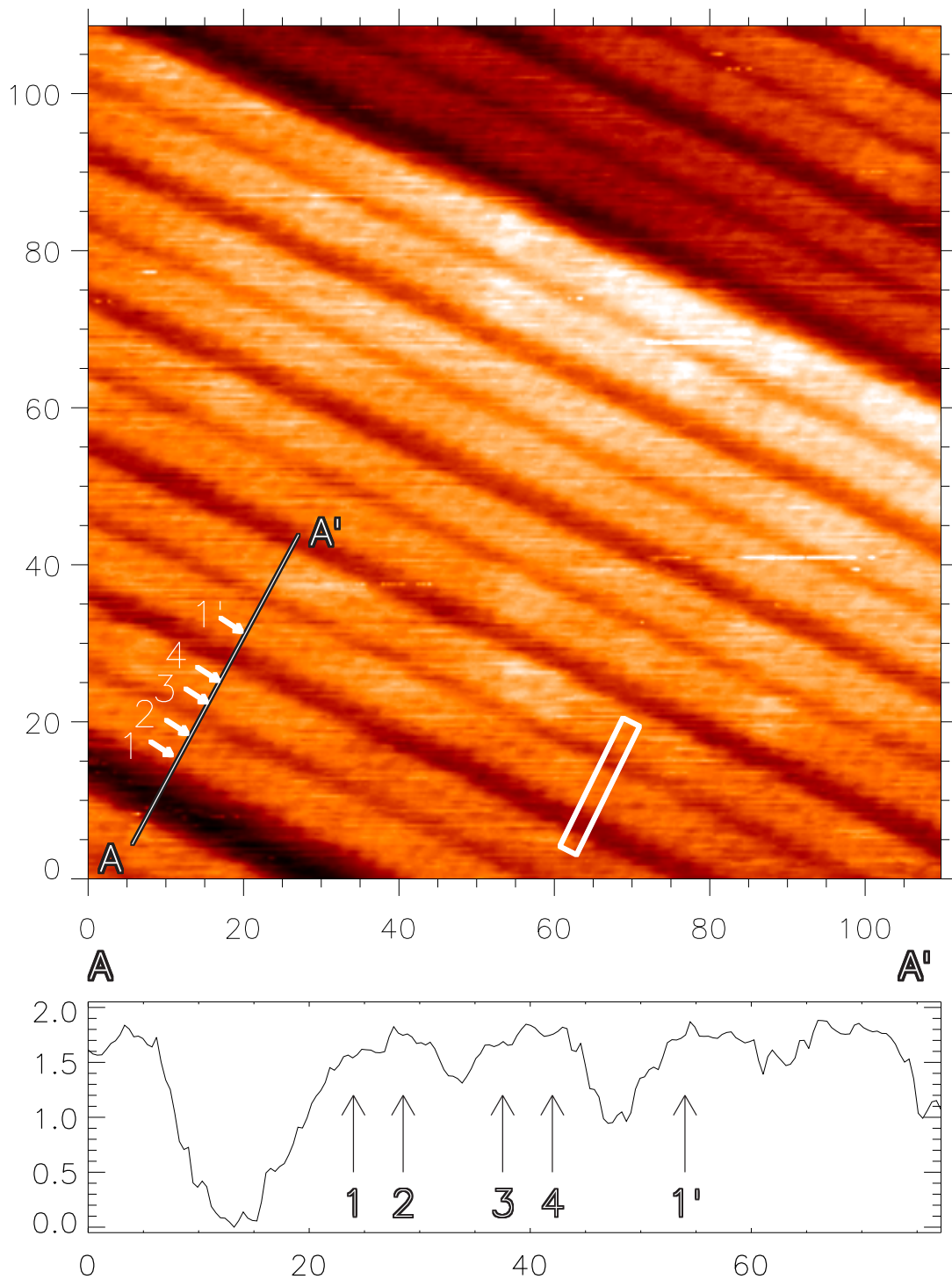


Abbildung 5.22: STM-Bild der  $Au_3Cu(110)(1 \times 4)$ -Rekonstruktion. Das Bild wurde bei  $U_B = -0.01V$  und  $I_T = 3.23nA$  aufgenommen. Eine  $(1 \times 4)$ -Einheitszelle ist eingezeichnet. Unterhalb des STM-Bildes ist das Höhenprofil entlang der  $AA'$  dargestellt. Sowohl in der Abbildung als auch im Höhenprofil sind die Positionen von fünf Erhöhungen markiert. Die statistisch ermittelten Abstände zwischen den einzelnen Punkten sind in Tabelle 5.2 angegeben. Die Achsenbeschriftungen des STM-Bildes und der Höhenprofile sind in Ångström angegeben.

[ $\bar{1}\bar{1}0$ ]-Richtung verlaufenden Reihen, die jeweils zwei Atome breit sind. Zwischen den Reihen befinden sich zwei unterschiedlich breite Gräben. Unterhalb des STM-Bildes ist das Höhenprofil entlang der Linie  $\overline{AA'}$  abgebildet. In diesem ist die Struktur der Reihen und Gräben zu erkennen. Sowohl in dem STM-Bild als auch im Höhenprofil sind die Positionen von fünf Atomen durch Pfeile markiert. Die Abstände zwischen den einzelnen Positionen wurden gemessen und statistisch ausgewertet. Das Ergebnis dieser Auswertung ist in Tabelle 5.2 zu sehen.

Linie	Abstand [ $\text{\AA}$ ]	$\sigma_n$ [ $\text{\AA}$ ]
$\overline{1\bar{2}}$	2.77	0.24
$\overline{2\bar{3}}$	5.04	0.41
$\overline{3\bar{4}}$	2.91	0.28
$\overline{4\bar{1}'}$	6.35	0.18

Tabelle 5.2: Ergebnis der statistischen Auswertung der in STM-Bildern gemessenen Abstände zwischen den Atomen der  $\text{Au}_3\text{Cu}(110)(1\times 4)$ -Rekonstruktion mit der Standardabweichung  $\sigma_n$ . Die Positionen, zwischen denen die Abstände gemessen wurden, sind in Abbildung 5.22 gezeigt.

Aus dem Höhenprofil wird deutlich, daß die beiden Gräben nicht nur unterschiedlich breit, sondern auch unterschiedlich tief sind. Während der Graben zwischen (2) und (3) etwa  $0.3\text{\AA}$  tief ist, ist der zwischen (4) und (1') etwa  $0.8\text{\AA}$  tief. Der etwa  $1.6\text{\AA}$  tiefe Graben, der nahe des Punktes (A) in der Abbildung zu sehen ist, entspricht einer Domänengrenze der  $(1\times 4)$ -Rekonstruktion.

Bei der hier vorliegenden  $(1\times 4)$ -Rekonstruktion ist es nicht möglich, allein anhand der LEED- und STM-Untersuchungen ein Strukturmodell aufzustellen. Insbesondere die chemische Zusammensetzung der Oberfläche - die aufzuklären das Hauptanliegen dieser Untersuchungen war - läßt sich nicht bestimmen. Daher wurden auch an dieser Oberfläche SXRD-Messungen durchgeführt. Durch Einbeziehung der STM-Ergebnisse konnte ein Strukturmodell aufgestellt werden, welches die Röntgenbeugungsdaten gut wiedergibt. Die endgültige Strukturbestimmung durch die Röntgenbeugungsdaten ist noch nicht abgeschlossen, es liegt jedoch ein vorläufiges Ergebnis vor. Das  $\chi^2$  für dieses Ergebnis liegt bei 5.2.

In Tabelle 5.3 werden die vorläufigen Ergebnisse der Auswertung der SXRD-Daten gezeigt. Es sind die Positionen der Atome und die Besetzungswahrscheinlichkeiten der jeweiligen Atomposition mit Au angegeben. Während der Anpassung wurden die Positionen der obersten 5 Lagen und die Besetzungswahrscheinlichkeiten der Positionen mit Au- bzw. Cu-Atomen in den obersten 7 Lagen variiert. Alle darunter liegenden Lagen wurden auf der Volumenstruktur fixiert, wobei die Besetzungswahrscheinlichkeit bei 75% für Au liegt. Auch bei dieser Untersuchung ergab sich, daß das Volumen ungeordnet vorliegt.

Die in den ersten beiden Spalten der Tabelle 5.3 angegebene Bezeichnung der einzelnen Atome wird in der graphischen Darstellung des Strukturmodelles in den Abbildungen 5.23 und 5.24 verwendet.

Das Strukturmodell besteht aus einer vollständigen (110)-Oberflächenlage, in der die Positionen der Oberflächenatome von den idealen Gitterplätzen deutlich abweichen.

Lage	Atom	Au-Anteil [%]	$(x,y,z)$ -Pos. [L]	$z$ - Pos. [Å]
1	II	61.55	(0.500, 0.426, 2.967)	8.37
	III	91.88	(0.500, 1.404, 2.916)	8.23
	III	91.88	(0.500, 2.596, 2.916)	8.23
	II	61.55	(0.500, 3.574, 2.967)	8.37
2	Cu	18.72	(0.000, 0.000, 2.396)	6.76
	I	50.11	(0.000, 0.914, 2.500)	7.05
	Au	100.00	(0.000, 2.000, 2.582)	7.28
	I	50.11	(0.000, 3.086, 2.500)	7.05
3	Cu	19.46	(0.500, 0.510, 1.929)	5.44
	Au	100.00	(0.500, 1.503, 2.031)	5.73
	Au	100.00	(0.500, 2.497, 2.031)	5.73
	Cu	19.46	(0.500, 3.490, 1.929)	5.44
4		31.15	(0.000, 0.000, 1.483)	4.18
		73.81	(0.000, 1.013, 1.496)	4.22
		100.00	(0.000, 2.000, 1.495)	4.22
		73.81	(0.000, 2.987, 1.496)	4.22
5		48.07	(0.500, 0.525, 0.988)	2.83
		89.92	(0.500, 1.511, 0.989)	2.83
		89.92	(0.500, 2.489, 0.989)	2.83
		48.07	(0.500, 3.475, 0.988)	2.83
6		60.85	(0.000, 0.000, 0.500)	1.41
		70.50	(0.000, 1.000, 0.500)	1.41
		69.28	(0.000, 2.000, 0.500)	1.41
		70.50	(0.000, 3.000, 0.500)	1.41
7		67.73	(0.500, 0.500, 0.000)	0.00
		64.58	(0.500, 1.500, 0.000)	0.00
		64.58	(0.500, 2.500, 0.000)	0.00
		67.73	(0.500, 3.500, 0.000)	0.00

Tabelle 5.3: Ergebnisse der SXRD-Messungen an der reinen  $Au_3Cu(110)$ -Oberfläche. Die Spalte *Atom* gibt die in dem Strukturmodell in Abbildung 5.23 verwendeten Bezeichnungen an. Der *Anteil* gibt an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein Atom auf dem durch die  $x$ -,  $y$ - und  $z$ -Position bestimmten Gitterplatz ein Au-Atom ist. Die Positionen sind in sogenannten LEED-Koordinaten (L) gegeben, bei denen die Einheitsvektoren bei der (110)-Fläche durch  $\frac{1}{2}[\bar{1}10]$ ,  $[001]$  und  $\frac{1}{2}[110]$  gegeben sind. Die Gitterkonstante von  $Au_3Cu$  ist  $3.99\text{Å}$ , so daß der Lagenabstand der (110)-Fläche  $1.41\text{Å}$  beträgt. In der letzten Spalte sind die  $z$ -Positionen in Å umgerechnet.

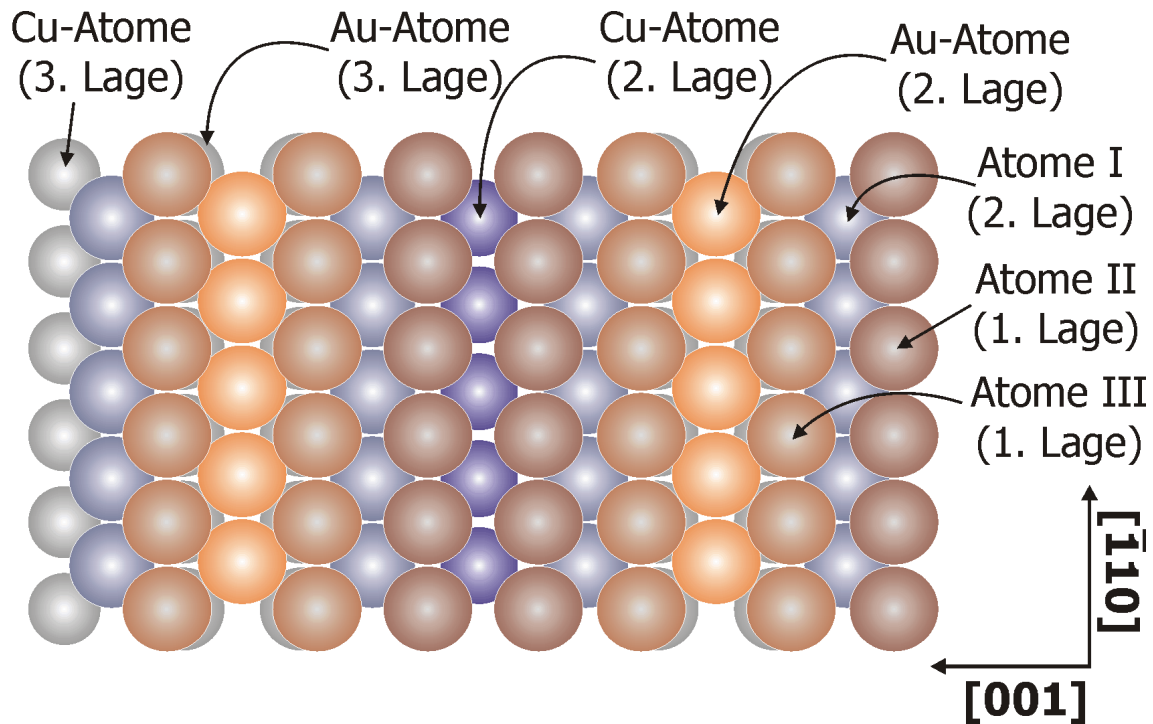


Abbildung 5.23: Strukturmodell der  $\text{Au}_3\text{Cu}(110)(1\times 4)$ -Rekonstruktion in der Aufsicht. In der Abbildung sind die unterschiedliche Atome mit den im Text und in der Tabelle 5.3 verwendeten Bezeichnungen versehen. Die Seitenansicht des Modelles ist in Abbildung 5.24 zu sehen.

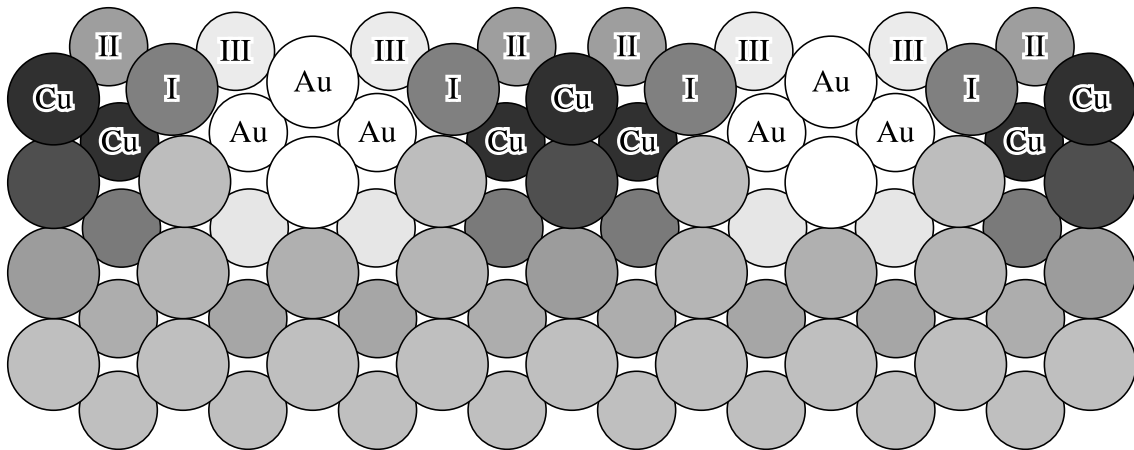


Abbildung 5.24: Seitenansicht des Strukturmodells der  $\text{Au}_3\text{Cu}(110)(1\times 4)$ -Rekonstruktion. Der Blick geht in  $[\bar{1}10]$ -Richtung. Der Grauwert der dargestellten Atome gibt die Wahrscheinlichkeit wieder, mit der der entsprechende Gitterplatz durch ein Au-Atom (bzw. ein Cu-Atom) besetzt ist. Weiß entspricht hierbei 100% Au und Schwarz 100% Cu. Die exakten Besetzungszahlen sind in Tabelle 5.3 wiedergegeben. Die Atome der 8. und 9. Lage entsprechen der Volumenstruktur und sind mit 75% Wahrscheinlichkeit Au- und mit 25% Wahrscheinlichkeit Cu-Atome. Die Benennung der Atome entspricht der Benennung in Tabelle 5.3 und in Abbildung 5.23



Diese Abweichung läßt sich anhand der chemischen Zusammensetzung der obersten Lagen erklären und findet ihre Ursache in den unterschiedlichen Radii der Au- und Cu-Atome. Eine Reihe, wie sie im STM-Bild in Abbildung 5.22 zu sehen ist, besteht aus einer Kette von Atomen (II) und Atomen (III). Der breite Graben zwischen den Reihen entspricht der Reihe von Au-Atomen in der zweiten Lage und der schmale Graben der Reihe von Cu-Atomen in der zweiten Lage. Besonders auffällig ist in dem Strukturmodell die Entstehung von Clustern von Atomen eines chemischen Elementes. In der dritten Lage wechseln sich in  $[001]$ -Richtung jeweils zwei Au- mit zwei überwiegend mit Cu- besetzten Atomen ab. In der zweiten und vierten Lage ist der Anteil des jeweiligen Elements direkt bei der erhöhten Konzentration in der dritte Lage ebenfalls erhöht. Da ein Au-Atom ein größeres Volumen beansprucht, als ein Cu-Atom entstehen hierdurch Verspannungen, die durch eine Veränderung der Atompositionen ausgeglichen werden.

### 5.4.3 Die $Au_3Cu(111)$ -Oberfläche

In diesem Abschnitt werden sowohl die STM-Untersuchungen an der  $Au_3Cu(111)$ -Fläche als auch die STM-Untersuchungen der Oberfläche der  $Au_3Cu$ -Filme auf Glassubstrat dargestellt. Röntgenbeugungsuntersuchungen und insbesondere EBS-Messungen haben gezeigt [105], daß die Oberfläche der Filme eine  $\{111\}$ -Orientierung aufweist. Daher werden hier die STM-Bilder der Einkristalloberfläche denen der Film-Oberfläche gegenübergestellt.

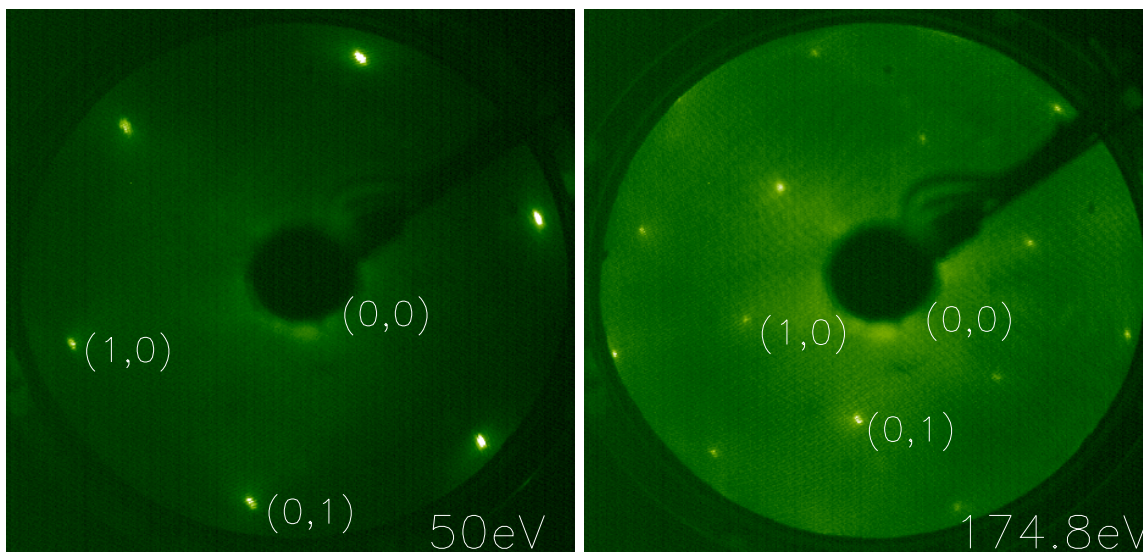


Abbildung 5.25: LEED-Bilder der reinen  $Au_3Cu(111)$ -Oberfläche. Die Bilder zeigen eine  $(1 \times 1)$ -Struktur. Es sind drei ganzzahlige Reflexe indiziert. Die Energien der LEED-Bilder sind jeweils unten rechts angegeben.

Abbildung 5.25 zeigt zwei LEED-Bilder der reinen  $Au_3Cu$ -Einkristallprobe. Es sind keine Überstrukturreflexe zu sehen, daher liegt eine  $(1 \times 1)$ -Struktur vor, wobei die Abstände der Reflexe wiederum zeigen, daß ein ungeordnetes Volumen vorliegt.

In Abbildung 5.26 sind zwei  $1000 \text{ \AA} \times 1000 \text{ \AA}$  große STM-Bilder gezeigt. Das linke der beiden Bilder wurde von der  $Au_3Cu(111)$ -Einkristallprobe aufgenommen, das

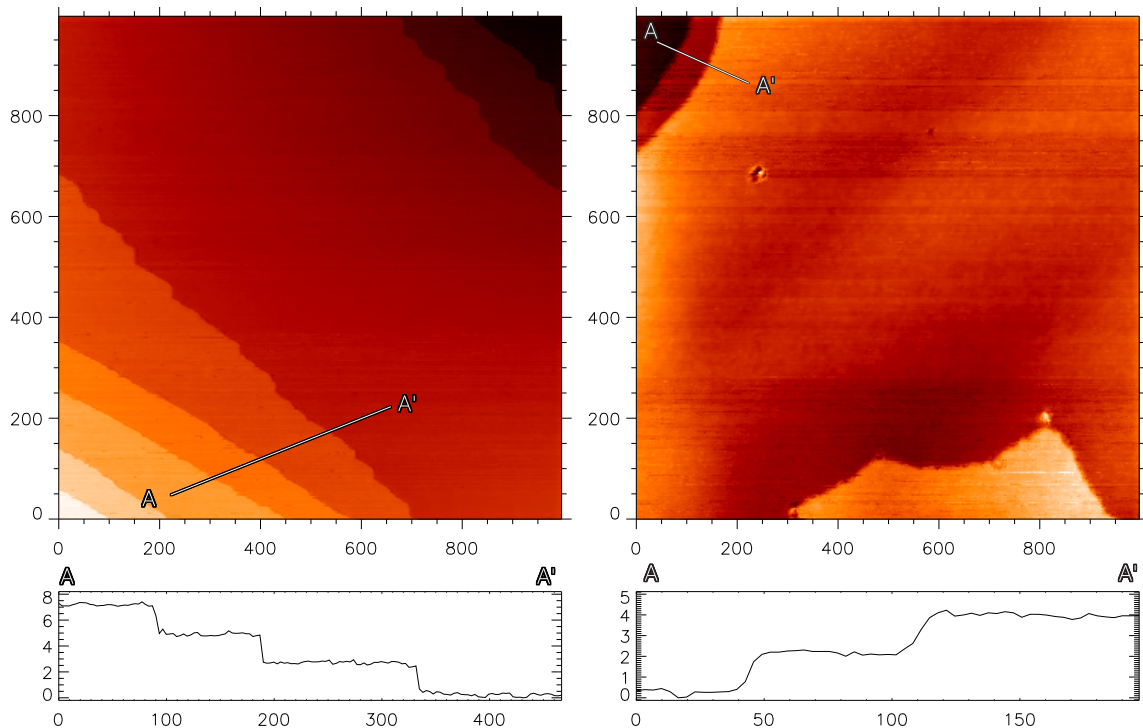


Abbildung 5.26: Links ist ein STM-Bild der reinen  $\text{Au}_3\text{Cu}(111)$ -Oberfläche dargestellt, das bei  $U_B = -0.33\text{V}$  und  $I_T = 0.93\text{nA}$  aufgenommen wurde. Das rechte Bild wurde bei  $U_B = -0.74\text{V}$  und  $I_T = 0.97\text{nA}$  auf einem  $\text{Au}_3\text{Cu}$ -Film aufgenommen. Die Achsenbezeichnungen der Bilder und der sich unterhalb der Bilder befindenden Höhenprofile sind jeweils in Ångström angegeben.

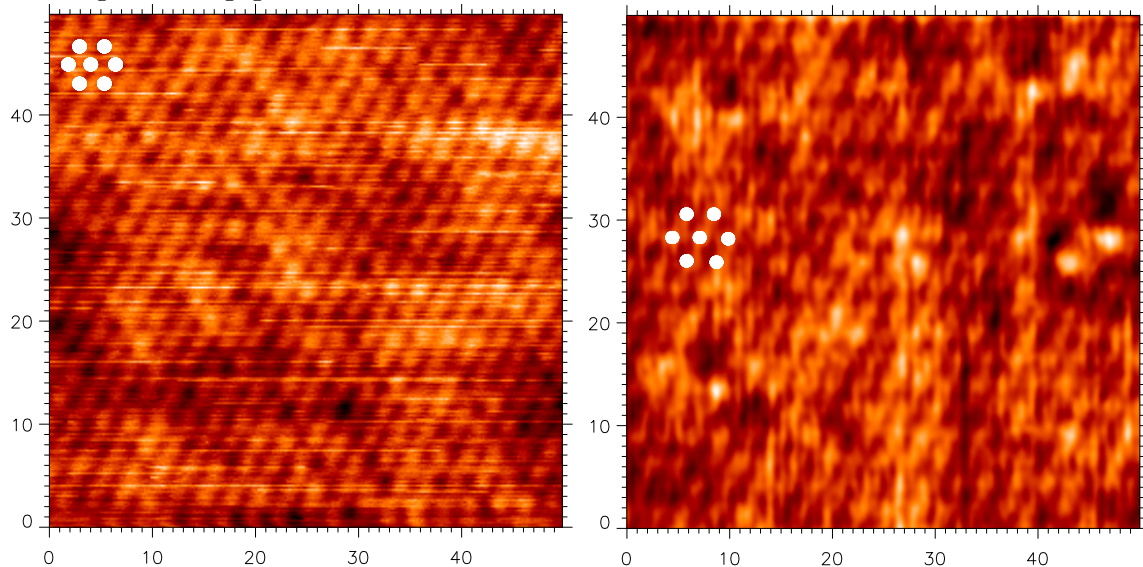


Abbildung 5.27: Links ist ein STM-Bild der reinen  $\text{Au}_3\text{Cu}(111)$ -Oberfläche dargestellt, das bei  $U_B = -1.21\text{V}$  und  $I_T = 2.78\text{nA}$  aufgenommen wurde. Das rechte Bild wurde bei  $U_B = 0.01\text{V}$  und  $I_T = 2.63\text{nA}$  auf einem  $\text{Au}_3\text{Cu}$ -Film aufgenommen. Auf diesen Bildern wurde mit Hilfe eines Fourier-Tiefpaß-Filters ein Teil des Rauschens, das diesen Bildern überlagert war, herausgefiltert. Die Achsenbezeichnungen der Bilder sind jeweils in Ångström angegeben.

rechte von der Oberfläche des  $Au_3Cu$ -Filmes. Beide Abbildungen zeigen große ebene Terrassen. Die Terrassen sind jeweils durch Einfachstufen mit einer Höhe von etwa  $2.3\text{\AA}$  getrennt, wie in den Höhenprofilen unterhalb der STM-Bilder zu sehen ist.

Abbildung 5.27 zeigt zwei  $50\text{\AA} \times 50\text{\AA}$  große STM-Bilder. Das linke Bild stammt vom  $Au_3Cu(111)$ -Einkristall, das rechte von dem  $Au_3Cu$ -Film. Die Qualität der Bilder ist deutlich geringer, als die der übrigen Bilder dieser Arbeit. Um die Struktur der Oberfläche erkennbar zu machen wurden diese beiden Bilder ausnahmsweise mit einem Fourier-Filter behandelt. Die Bilder wurden fouriertransformiert und eine Art Tiefpaßfilter wurde verwendet, so daß alle höheren Frequenzen und insbesondere das starke Rauschen welches den Bildern überlagert war, weggeschnitten wurden. Es wurde durch Vergleich der gefilterten und ungefilterten Bilder darauf geachtet, daß durch Transformation und Filtern keine Veränderungen in der Struktur der Abbildung auftraten. In beiden Bildern sind zur Verdeutlichung der Struktur sieben Positionen von Atomen durch ausgefüllte Kreise gekennzeichnet. Die gemessenen Abstände ( $2.6 \pm 0.2\text{\AA}$ ) zwischen den einzelnen Erhöhungen in der Abbildung stimmen in allen Richtungen der hexagonalen Struktur mit dem theoretischen Wert der Abstände auf der  $Au_3Cu(111)$ -Fläche ( $2.8\text{\AA}$ ) gut überein. Die Korrugation der Bilder liegt bei  $0.2\text{\AA}$ . Die Ursache hierfür ist nicht eindeutig, es ist jedoch zu vermuten, daß unterschiedliche chemische Spezies in tieferen Lagen hierfür verantwortlich sind.

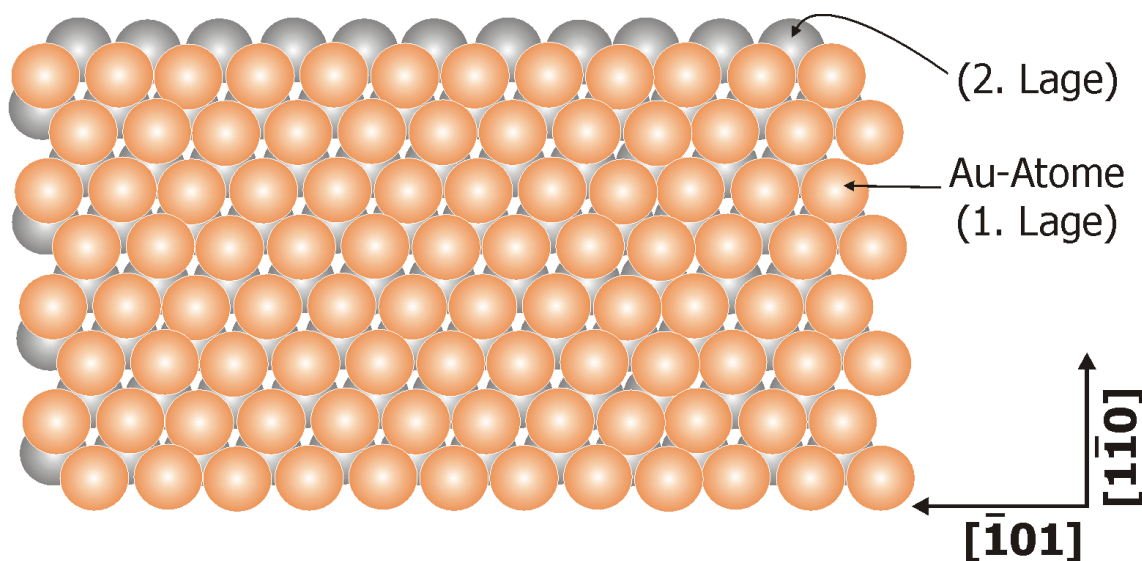


Abbildung 5.28: Strukturmodell der  $Au_3Cu(111)(1 \times 1)$ -Struktur.

Es wurden SXR-D-Messungen an dem  $Au_3Cu(111)$ -Einkristall durchgeführt. Diese zeigten, daß der "Einkristall" kein echter Einkristall war, sondern aus mehreren Kristalliten bestand. Dieses Ergebnis beeinflusst in keiner Weise die Ergebnisse der STM-Messungen, macht eine detaillierte Auswertung der SXR-D-Daten jedoch unmöglich. Das einzige Ergebnis, welches die Auswertung der SXR-D-Daten gesichert liefert ist, daß die oberste Lage mit Au terminiert ist. Somit besteht das Strukturmodell für die  $Au_3Cu$ -Oberfläche, das in Abbildung 5.28 dargestellt ist, aus einer idealen (111)-Oberfläche, bei der die oberste Lage aus Au-Atomen besteht.

## 5.5 Vergleich $\text{Cu}_3\text{Au}$ - $\text{Au}_3\text{Cu}$

In den vorangegangenen Abschnitten wurden die Ergebnisse der Untersuchungen an  $\text{Cu}_3\text{Au}$ - und  $\text{Au}_3\text{Cu}$ -Oberflächen vorgestellt. Ein Vergleich der Ergebnisse zeigt zwei deutliche Unterschiede zwischen den beiden Cu-Au-Legierungen auf. Während bei sämtlichen untersuchten  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Oberflächen in der obersten Lage derselbe Anteil von Au- und Cu-Atomen existierte, wie auf einer ideal terminierten Oberfläche, wurde bei den  $\text{Au}_3\text{Cu}$ -Oberflächen jeweils ein deutlich erhöhter Anteil an Au-Atomen in der obersten Lage festgestellt. Auf den  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Proben konnte jeweils ein chemischer Kontrast in der Abbildung der Cu- und der Au-Atome erzielt werden. Dieses beweist eindeutig das Vorhandensein beider Spezies in der obersten Lage. Auf den  $\text{Au}_3\text{Cu}$ -Oberflächen ließ sich kein chemischer Kontrast erzeugen. Die Ergebnisse der durchgeführten SXRD-Messungen zur Bestimmung der Struktur und chemischen Zusammensetzung der obersten Lagen erklären dies, da in der obersten Lage kaum Cu-Atome vorhanden sind. Dies ist konsistent mit Segregationsuntersuchungen, die von Nakanishi [107] und Schömann und Taglauer [101] an der  $\text{Au}_3\text{Cu}(001)$ -Oberfläche durchgeführt wurden. Asahara *et al.* [108] und Koshikawa [109] hatten schon wesentlich früher ähnliches für polykristalline  $\text{Au}_3\text{Cu}$ -Probe gefunden.

Der zweite deutliche Unterschied zwischen den beiden Legierungen besteht darin, daß das Volumen der  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Kristalle in einer geordneten  $L1_2$ -Struktur vorliegt, während das Volumen der  $\text{Au}_3\text{Cu}$ -Kristalle ungeordnet ist und eine statistische Besetzung der Gitterplätze mit Au- und Cu-Atomen vorliegt, bei der nur das Gesamtverhältnis von 3:1 gewahrt bleibt. Die Proben wurden während der Präparation 40h in der Nähe der in der Literatur angegebenen [99] Phasenübergangstemperatur von  $200^\circ\text{C}$  gehalten. Vermutlich reicht diese Zeit nicht aus, um das Volumen zu ordnen.

# Kapitel 6

## Zusammenfassung und Ausblick

Die in dieser Arbeit vorgestellten Untersuchungen lassen sich in zwei Bereiche einordnen. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt in der Untersuchung adsorbatinduzierter Facettierung von niedrigindizierten Halbleiterflächen, der hochindizierten Halbleiteroberflächen, deren Orientierung der der Facettenflächen entspricht und des Einflusses der Adsorption verschiedener Metalle der III. und V. Hauptgruppe auf die Stabilität der hochindizierten Flächen. Außerdem wurden die niedrigindizierten Oberflächen der binären Legierungen  $\text{Cu}_3\text{Au}$  und  $\text{Au}_3\text{Cu}$  untersucht. Die Untersuchungen wurden jeweils mit LEED und STM durchgeführt, bei einigen Systemen wurden zusätzlich Ergebnisse von SXRD-Messungen zur Bestimmung der Struktur herangezogen.

Im Rahmen seiner Doktorarbeit [4] stellte Gerald Falkenberg fest, daß sich die Ge(001)-Oberfläche durch Adsorption von In bei geeigneten Präparationsparametern vollständig facettieren läßt. Die Oberfläche besteht dann aus einer regelmäßigen Abfolge von prismenförmigen Nanostrukturen, die von (103)-, ( $\bar{1}03$ ) (013)- und (0 $\bar{1}3$ )-Facettenflächen begrenzt sind. Das Strukturmodell für die Facettenflächen besteht aus einer idealen {103}-Oberfläche, bei der sämtliche freie Bindungen durch In-Atome abgesättigt werden. Jedes In-Atom bindet auf seinem Adsorptionsplatz an drei Substratome, so daß keine freien Bindungen an der Oberfläche übrigbleiben.

Die Entstehung von {103}-Facetten auf der Ge(001)-Oberfläche durch Adsorption vom In ließ vermuten, daß auch eine reine Ge(103)-Oberfläche stabil sein könnte. LEED- und STM-Untersuchungen zeigen, daß diese Oberfläche eben ist und eine (4×1)-Rekonstruktion vorliegt. Die Struktur ist sehr komplex und ließ sich nur durch die Kombination der STM- und SXRD-Messungen lösen. Das Strukturmodell basiert auf einer periodischen Abfolge von auf- und abwärts führenden Doppelstufen, zwischen denen jeweils ebene Bereiche vorliegen. Innerhalb der ebenen Bereiche wird die Anzahl der freien Bindungen durch zusätzliche dreifachgebundene Ge-„Adatome“ reduziert. In-Adsorption auf der Ge(103)-Fläche führt zu einer (1×1)-Struktur. Diese Struktur ist identisch mit der Struktur der In-induzierten {103}-Facetten auf der Ge(001)-Fläche, wie durch STM- und SXRD-Messungen gezeigt wurde. Bei Adsorption von Sb zerfällt die Ge(103)-Fläche in eine regelmäßige Abfolge von (113)- und (1 $\bar{1}3$ )-Facetten.

An der Si(103)-Fläche durchgeführte Untersuchungen zeigen, daß diese Fläche keine ebene Rekonstruktion aufweist. Vielmehr entsteht eine relativ rauhe Oberfläche. Die Korrugation beträgt etwa 10Å und es liegen kleine Facettenflächen vor, deren

Anordnung unregelmäßig ist. Bei Adsorption von In bildet sich eine ebene unrekonstruierte Oberfläche aus. Hier kann von einer "Adsorbatstabilisierung" der Oberfläche gesprochen werden. Die  $(1 \times 1)$ -Struktur entspricht der bei Ge(103)-In gefundenen. Die Elemente Al, Ga und Bi führen ebenso zu einer  $(1 \times 1)$ -Struktur mit demselben Strukturmodell.

Um die Ursachen für die Stabilität der hochindizierten Oberflächen zu finden wurden Rechnungen nach dem Modell von Keating durchgeführt, welches die elastische Energie beschreibt. Es zeigt sich, daß sich die Stabilität der Oberflächen durch die Rechnungen nach diesem einfachen Modell einordnen läßt. Das zeigt, daß es hierbei hauptsächlich auf zwei Faktoren ankommt, die Minimierung der Anzahl der freien Bindungen und die Minimierung der Verspannung der Oberfläche.

Bei der Adsorption von Ga auf der Si(001)-Oberfläche wurde neben den  $(2 \times 1)$ -,  $(2 \times 2)$ -,  $(2 \times 3)$ - und  $(2 \times 5)$ -Rekonstruktionen auch eine  $(n \times 8)$ -Rekonstruktion beobachtet. Anhand der STM-Untersuchungen wurde ein Strukturmodell für die  $(n \times 8)$ -Rekonstruktion entwickelt, welches das Auftreten der 4-, 5- und 6-fachen Periodizität in der einen und der 8-fachen Periodizität in der anderen Richtung erklärt. Die Bildungsblöcke der Rekonstruktion setzen sich aus Ga-Dimeren und Ga-Adatomen, die an zwei Si-Atome einer und ein Si-Atom einer höher gelegenen Lage binden, zusammen. Diese Bausteine wurden bereits bei vielen anderen Rekonstruktionen, die durch Gruppe III-Elemente auf Halbleitern erzeugt werden, beobachtet. Auf der Oberfläche wurden neben der  $(n \times 8)$ -Rekonstruktion noch kleine facettierte Bereiche beobachtet. Die Orientierung der Facettenfläche konnte zu  $\{115\}$  bestimmt werden. Auf den Facettenflächen konnte eine Rekonstruktion beobachtet werden, die eine vierfache Periodizität entlang der kürzeren Richtung der  $\{115\}$ -Einheitszelle und eine einfache Periodizität entlang der längeren Richtung der  $\{115\}$ -Einheitszelle aufweist. Der Aufbau der Facettenflächen aus den Bausteinen der  $(n \times 8)$ -Rekonstruktion konnte gezeigt werden.

In Anlehnung an die Untersuchung der (103)-Flächen wurde die reine Si(115)-Fläche untersucht. Die Oberfläche ist eben und weist eine  $\begin{pmatrix} 3 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$ -Rekonstruktion auf. Anhand von LEED- und STM-Messungen wurde hierfür ein Strukturmodell aufgestellt. Hierbei wurde insbesondere Wert auf die Minimierung der freien Bindungen und der Verspannung der Oberfläche - in Form der Keating-Energie - durch die Rekonstruktion gelegt, da die Untersuchungen der (103)-Flächen die Relevanz dieser Aspekte für hochindizierte Flächen hervorgehoben haben. Durch SXRD-Messungen konnte das Strukturmodell bestätigt werden.

Die Untersuchung der Ga-bedeckten Si(115)-Oberfläche zeigte, daß diese eine komplizierte " $(4 \times 1)$ "-Rekonstruktion aufweist. Die STM-Bilder zeigen, daß ein einzelner  $(4 \times 1)$ -Bildungsblock vorliegt. Von diesem existieren vier Translationsdomänen. Anhand der Untersuchungen wurde festgestellt, daß die einzelnen Domänen sehr klein sein können, teilweise sogar nur einen Bildungsblock in der Richtung der einfachen Periodizität. Die Domänengrenze kann als  $\begin{pmatrix} 4 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$ -Einheitszelle aufgefaßt werden. Bei einer Aneinanderreihung von schmalen unterschiedlichen Translations-Domänen der  $(4 \times 1)$ -Rekonstruktion entstehen Domänen mit einer lokalen  $\begin{pmatrix} 4 & 0 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$ -Rekonstruktion. Die Rekonstruktion ist dieselbe, die auch auf den Ga-induzierten  $\{115\}$ -Facetten auf der Si(001)-Fläche beobachtet wurde. Eine exakte Bestimmung des Strukturmodells durch SXRD-Messungen steht noch aus.

Die Untersuchung der binären Legierungen  $\text{Cu}_3\text{Au}$  und  $\text{Au}_3\text{Cu}$  zeigt den Unterschied auf, den die chemische Zusammensetzung der Legierung in ihren physikalischen Eigenschaften hervorruft. Für  $\text{Cu}_3\text{Au}$  wurde auf der (001)- und der (111)-Oberfläche eine (1×1)-Struktur, und für die (110)-Oberfläche eine (1×2)-Rekonstruktion beobachtet. Auf all diesen Oberflächen wurde mit dem STM ein chemischer Kontrast erzielt, daß heißt in den STM-Bildern konnten die Au-Atome in der Oberfläche von den Cu-Atomen unterschieden werden. Es wurde beobachtet, daß das Volumen der  $\text{Cu}_3\text{Au}$ -Kristalle geordnet in  $L1_2$ -Struktur vorliegt und die chemische Zusammensetzung der Oberfläche einer idealen Oberfläche entspricht. Bei allen drei untersuchten  $\text{Au}_3\text{Cu}$ -Oberflächen zeigte sich anhand der LEED- und SXRD-Messungen, daß das Volumen ungeordnet vorliegt. Für  $\text{Au}_3\text{Cu}$  wurden auf (001)- und der (111)-Oberfläche eine (1×1)-Struktur und für die (110)-Oberfläche eine (1×4)-Rekonstruktion beobachtet. Es konnte gezeigt werden, daß  $\text{Au}_3\text{Cu}$ -Filme, die durch Magnetron-Sputtern auf Glassubstraten erzeugt wurden, eine {111}-Textur zeigen und dieselbe Rekonstruktion aufweisen, wie die (111)-Einkristalloberfläche. Durch die Kombination von STM- und SXRD-Messungen an derselben Probe konnten für die  $\text{Au}_3\text{Cu}(001)$ - und die  $\text{Au}_3\text{Cu}(110)$ -Oberfläche Strukturmodelle aufgestellt werden, die die chemische Zusammensetzung der obersten Lagen wiedergeben. Bei  $\text{Au}_3\text{Cu}$  findet eine Segregation von Au statt, so daß die oberste und die dritte Lage nahezu vollständig aus Au-Atomen bestehen. Die komplexe (1×4)-Struktur der  $\text{Au}_3\text{Cu}(110)$ -Oberfläche wird durch Clusterbildung von Au und Cu Atomen in der zweiten und dritten Lage hervorgerufen.

Die hier vorgestellten Ergebnisse bilden die Grundlage für eine Vielzahl weiterer Untersuchungen. Zunächst sollte die Struktur der "(4×1)"-Rekonstruktion von Ga auf Si(115) durch SXRD-Messungen eindeutig geklärt werden. Diese Messungen sind bereits geplant. Anschließend sollte die Adsorption verschiedener anderer Gruppe III- und auch Gruppe V-Elemente auf der Si(115)-Oberfläche untersucht werden. Dieselben Untersuchungen können dann an der Ge(115)-Fläche wiederholt werden. Besonders interessant ist hierbei die Frage, ob durch unterschiedliche Elemente auch hier dieselbe Rekonstruktion erzeugt wird wie es bei den (103)-Flächen der Fall ist. Es sollte versucht werden, mittels Keating-Rechnungen - analog zu den hier vorgestellten Rechnungen an den (103)-Flächen - Vorhersagen über die Stabilität der einzelnen Systeme zu erhalten.

Die Keating-Rechnungen bieten zudem Ansatzpunkte für das Auffinden von Systemen, die adsorbatinduzierte Facettierung zeigen könnten. Hier sollten insbesondere Untersuchungen mit Bi auf Si(001)- und Ge(001)-Oberflächen durchgeführt werden. Die adsorbatinduzierte Facettierung eröffnet neu Möglichkeiten in der Ausbildung von Nanostrukturen, wie an dem Beispiel von In auf Ge(001) gezeigt wurde.

Die Untersuchungen an den binären Legierungen dienen direkt der Vorbereitung von elektrochemischen Untersuchungen an diesen Oberflächen. Zum einen wird die selektive Korrosion unter Berücksichtigung der chemischen Oberflächenzusammensetzung an diesen Legierungen untersucht, zum anderen wird versucht, mit Hilfe eines elektrochemischen STMs Nanostrukturen auf diesen Oberflächen zu erzeugen. Diese Untersuchungen werden bereits von Gerald Eckstein und Stefan Maupai an der Universität Nürnberg-Erlangen durchgeführt. Ohne die hier gewonnenen Ergebnisse über die chemische Zusammensetzung der Oberfläche und Bestimmung der Struktur wäre eine Interpretation ihrer Meßergebnisse kaum möglich.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, welche einzigartige Möglichkeiten der lokalen Charakterisierung von nicht langreichweitig geordneten Oberflächen die Rastertunnelmikroskopie bietet. Durch komplementäre Untersuchung mittels Oberflächenröntgenbeugung können inzwischen auch Strukturen wohlgeordneter Oberflächen bestimmt werden, deren Komplexität eine detaillierte Strukturaufklärung bislang unmöglich erscheinen ließ. Durch die immer weiter perfektionierte Kombination der lokalen (STM) und der präzise mittelnden (SXR) Meßmethode ist nun die Charakterisierung einer Vielzahl neuer Systeme möglich geworden. Zukünftig sollten hierbei auch die Möglichkeiten der Kombination von Tieftemperatur-STM- und -SXR-Messungen genutzt werden. Durch die Untersuchungen bei tiefen Temperaturen ergibt sich ein sehr viel detaillierterer Einblick in die verschiedenen Beiträge der freien Oberflächenenergie. Dieses ist ein wichtiger Schritt zum Verständnis der Ursachen für das Auftreten bestimmter Oberflächenrekonstruktionen und zum nano-engineering von Halbleiterstrukturen.



# Anhang A

## Verwendete Begriffe und Abkürzungen

In dieser Arbeit wurden einige Begriffe verwendet, die dem Laborjargon zuzuordnen sind. Außerdem werden einige gebräuchliche Abkürzungen verwendet, ohne daß sie im Text ausdrücklich eingeführt werden. Die benutzten Symbole, Konventionen, Abkürzungen und Fachausdrücke werden in diesem Anhang beschrieben.

Folgende Symbole werden in der Arbeit durchgängig verwendet:

$a_x$	Gitterkonstante des Elementes $x$
$\vec{a}$	Vektoren
[hkl]	Vektor mit $a_1=h$ , $a_2=k$ und $a_3=l$
(hkl)	Ebene deren Oberflächennormale [hkl] ist
{hkl}	Ebenen, deren Oberflächennormalen zu [hkl] äquivalent sind. {103} entspricht somit z.B. der Menge der Oberflächennormalen [(103), ( $\bar{1}$ 03), (013), 0 $\bar{1}$ 3)]

Die verschiedenen Elemente sind häufig durch ihre jeweiligen chemischen Abkürzungen bezeichnet.

Park und Madden haben eine Matrixnotation eingeführt, mit der sich Rekonstruktionen einfach beschreiben lassen [110]. Wird die unrekonstruierte Einheitszelle der Oberfläche durch die Vektoren  $\vec{a}_1$  und  $\vec{a}_2$  aufgespannt und die Einheitszelle der Rekonstruktion durch die Vektoren  $\vec{b}_1$  und  $\vec{b}_2$ , so existiert eine  $2 \times 2$ -Matrix ( $\mathbf{G}$ ), für die gilt:  
$$\begin{pmatrix} \vec{b}_1 \\ \vec{b}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} G_{11} & G_{12} \\ G_{21} & G_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_1 \\ \vec{a}_2 \end{pmatrix}.$$

Die Rekonstruktion wird dann als S(hkl) $\mathbf{G}$ -A bezeichnet, wobei S das chemische Element des Substrats, A das chemische Element des Adsorbates und (hkl) die Oberflächennormale der Substratoberfläche ist. Diese Matrixnotation fand bei den Bezeichnungen der Rekonstruktionen der reinen und Ga-bedeckten Si(115)-Fläche Anwendung.

Bei der Benennung der übrigen Rekonstruktionen wurde die vereinfachte Wood-Notation [111] verwendet. Sind die Vektoren  $\vec{b}_1$  und  $\vec{b}_2$  parallel zu den Vektoren der unrekonstruierten Einheitszelle, so haben die Nebenmatrixelemente  $G_{12}$  und  $G_{21}$  den Wert 0 und können weggelassen werden. So entsteht die vereinfachte Notation S(hkl)( $G_{11} \times G_{22}$ )-A.

Um jegliche Mißverständnisse zu vermeiden werden hier die in dieser Arbeit verwendeten Begriffe und Abkürzungen definiert:

AES	<i>auger electron spectroscopy</i> - Methode zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Probenoberfläche durch Spektroskopie der Auger-Elektronen.
<i>Annealen</i>	Ausheilen. Das Halten einer Probe auf einer erhöhten Temperatur. Durch die erhöhte Temperatur wird der Probe Energie zur Verfügung gestellt und die Beweglichkeit der Oberflächenatome erhöht. Dadurch sollen Defekte in der Oberfläche - wie zum Beispiel beim <i>Sputtern</i> entstandene Löcher - ausgeheilt werden.
DESY	Deutsches Elektronen Synchrotron
EBS	<i>electron back scattering</i> - Methode zur Bestimmung der Textur von Oberflächen durch Analyse der rückgestreuten Elektronen bei SEM [112].
<i>Flashen</i>	Kurzzeitiges Erhöhen der Proben temperatur auf Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt des Probenmaterials. Diese Technik wird hauptsächlich bei der Reinigung von Si-Proben angewendet, die mehrmals für 10-20sec auf 1100-1200°C gebracht werden.
HASYLAB	Hamburger Synchrotronstrahlungslaboratorium
LEED	<i>low energy electron diffraction</i> - Niederenergetische Elektronenbeugung.
MBE	<i>molecular beam epitaxy</i> - Molekularstrahlepitaxie. Hierbei werden Adsorbate in Form eines Molekularstrahles aus Öfen auf Substraten aufgebracht.
ML	<i>monolayer</i> - Monolage. Die Definition einer Monolage ist in der Literatur nicht einheitlich, es existieren zwei unterschiedliche Definitionen. Zum einen wird unter einer ML die Anzahl Atome verstanden, die benötigt wird, um eine Schicht mit einem Atom pro Oberflächeneinheit zelle des Substrates zu erzeugen, zum anderen die Anzahl Atome, die benötigt wird um eine Schicht zu erzeugen, in der in jeder Oberflächeneinheit zelle ebenso viele Atome sind, wie in der Substrateinheit zelle. Bei den üblicherweise untersuchten niedrigindizierten Oberflächen, wie (001) und (111) bei Si- und Ge-Oberflächen führen beide Definitionen zu der gleichen Dichte, da in der Einheit zelle nur ein Atom enthalten ist. Bei hochindizierten Flächen, wie der (103)- oder der (115)-Fläche, die in dieser Arbeit untersucht wurden, unterscheiden sich beide Definitionen, so daß angegeben werden muß, welche Definition verwendet wird. In dieser Arbeit wird die zweite der oben genannten Definitionen verwendet.
RHEED	<i>reflection high energy electron diffraction</i> - Hochenergetische Elektronenbeugung.

RHEED-TRAXS	<i>reflection high energy electron diffraction - total reflection angle x-ray spectroscopy</i> - Röntgenbeugungsspektroskopie im Winkel der Totalreflexion während eines RHEED-Experimentes. RHEED-TRAXS ermöglicht die qualitative und quantitative Bestimmung von Substratbedeckungen [113, 17].
<i>Sputtern</i>	Beschuß einer Probenoberfläche mit Ionen. In dieser Arbeit ist hierbei ausnahmslos der Beschuß mit 500eV Ar <sup>+</sup> -Ionen gemeint. Durch den Beschuß werden die obersten Lagen der Probenoberfläche abgetragen. Hierbei bleiben häufig Defekte in Form von Löchern in der Probenoberfläche zurück, so daß die Probe anschließend <i>annealt</i> werden muß.
<i>Step bunching</i>	Zusammenlaufen von einzelnen Stufenkanten zur Ausbildung einer regelmäßigen Abfolge von Stufen mit sehr kleinen Terrassenflächen (=> Facettierung).
STM	<i>scanning tunneling microscopy</i> - Rastertunnelmikroskopie. <i>scanning tunneling microscope</i> - Rastertunnelmikroskop.
<i>Surfactant</i>	Material, das zur Verbesserung des epitaktischen Wachstums eingesetzt wird. <i>Surfactants</i> haben üblicherweise eine sehr niedrige Oberflächenenergie und weisen eine nur sehr geringe Löslichkeit in dem zu wachsenden Material auf. Somit schwimmen sie während der Epitaxie quasi auf der zu wachsenden Oberfläche auf und können dort - z.B. durch Änderung der Oberflächendiffusion - für ein gleichmäßigeres Schichtwachstum sorgen.
SXRD	<i>surface x-ray diffraction</i> - Oberflächenröntgenbeugung.
<i>Tempern</i>	Halten der Probe auf erhöhter Temperatur. Durch die Energiezufuhr soll die Überwindung möglicher Energiebarrieren erreicht werden, die die Ausbildung einer geordneten Rekonstruktion verhindern könnten.
UHV	<i>ultra high vacuum</i> - Ultrahochvakuum. Druck von $\leq 1 \times 10^{-8}$ mbar.
$\chi^2$	Funktion zur Bestimmung der Güte einer Datenanpassung. Die reduzierte $\chi^2$ -Funktion ist definiert als

$$\chi^2(|F|^2) = \frac{1}{N - P} \sum_{i=1}^N \frac{(|F|_{i,exp}^2 - |F|_{i,theor}^2)^2}{\sigma_{|F|_{i,exp}^2}^2}.$$

Hierbei sind  $|F|^2$  die Meßgröße,  $N$  die Anzahl der Datenpunkte,  $P$  die Anzahl der Parameter der Datenanpassung und  $\sigma_{|F|^2}$  der Meßfehler. Näheres hierzu ist im Anhang der Doktorarbeit von Oliver Bunk [1] nachzulesen.

# Anhang B

## Reziproker Raum

Der reziproke Raum wird auch als Fourier- oder k-Raum bezeichnet, da in ihm die Wellenvektoren ( $\vec{k}$ ) dargestellt werden können und er durch Fouriertransformation aus dem Ortsraum hervorgeht.

Jedem Kristall sind jeweils zwei Gitter zugeordnet, zum einen das Kristallgitter im realen Raum und zum anderen das reziproke Gitter im reziproken Raum. Wenn die Vektoren  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  und  $\vec{c}$  die primitiven Vektoren der Kristallgitters eines idealen Kristalles sind, also seine Einheitszelle aufspannen, so sind die primitiven Vektoren  $\vec{a}^*$ ,  $\vec{b}^*$  und  $\vec{c}^*$  des reziproken Gitters dieses Kristalles folgendermaßen definiert:

$$\vec{a}^* \equiv 2\pi \frac{(\vec{b} \times \vec{c})}{V}, \vec{b}^* \equiv 2\pi \frac{(\vec{c} \times \vec{a})}{V}, \vec{c}^* \equiv 2\pi \frac{(\vec{a} \times \vec{b})}{V}. \quad (\text{B.1})$$

Hierbei ist  $V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$  das Volumen der Einheitszelle. In der Kristallographie wird der Faktor  $2\pi$  in der Definition der reziproken Gittervektoren häufig weggelassen, in der Festkörperphysik erweist er sich jedoch als sinnvoll. Aus dieser Definition folgt unmittelbar, daß jeder Vektor des reziproken Gitters senkrecht auf zwei primitiven Vektoren der Kristallgitters steht.

Die Linearkombinationen  $\vec{G} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$  heißen reziproke Gittervektoren und ihre Endpunkte werden als reziproke Gitterpunkte bezeichnet. Das reziproke Gitter eines idealen unendlich ausgedehnten Kristalles ist also eine periodische Anordnung von reziproken Gitterpunkten, den sogenannten Bragg-Punkten. Die Menge der reziproken Gittervektoren bestimmt die möglichen Reflexe bei der (elastischen) Beugung an dem Kristall. Dies läßt sich durch drei äquivalente Formulierungen beschreiben:

1. Die Laue-Gleichungen

$$\vec{q} \cdot \vec{a} = 2\pi h, \vec{q} \cdot \vec{b} = 2\pi k, \vec{q} \cdot \vec{c} = 2\pi l. \quad (\text{B.2})$$

2. Die Ewald-Konstruktion

$$\vec{q} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*. \quad (\text{B.3})$$

## 3. Die Bragg-Bedingung

$$2d_{hkl} \sin \Theta = n\lambda. \quad (\text{B.4})$$

Hierbei hat die einlaufende monochromatische elektromagnetische Welle die Wellenlänge  $\lambda$  und den Wellenzahlvektor  $\vec{k}_i$  und die gestreute Welle den Wellenzahlvektor  $\vec{k}_f$ . Der Impulsübertrag ist  $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$  und  $2\Theta$  ist der von  $\vec{k}_f$  und  $\vec{k}_i$  eingeschlossene Winkel. Die Parameter  $h, k, l$  und  $n$  sind jeweils ganzzahlig, wobei  $(hkl)$  die Miller-Indizes im reziproken Raum darstellen. Durch  $d_{hkl}$  wird der Abstand zweier benachbarter  $(hkl)$ -Netzebenen bezeichnet.

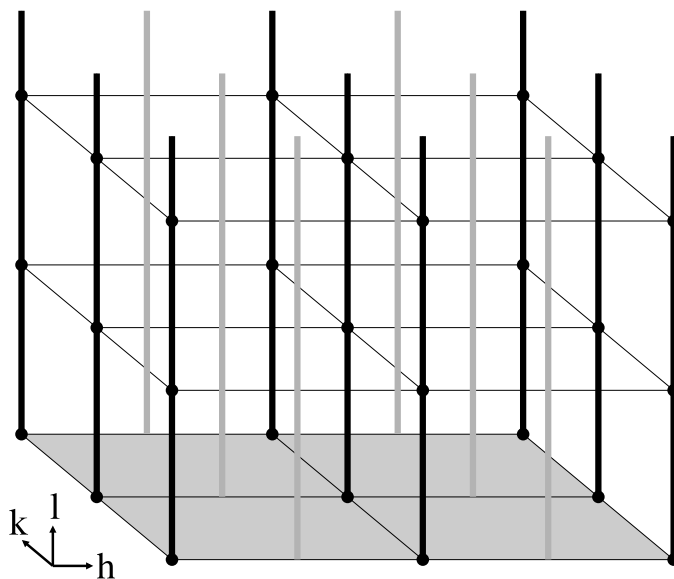


Abbildung B.1: Schematische Darstellung des reziproken Raumes einer  $(2 \times 1)$ -rekonstruierten Kristalloberfläche. Die Bragg-Punkte, an denen die Intensität der am Volumenkristallgitter gestreuten Wellen zu finden ist, sind eingezeichnet und bilden die Schnittpunkte des reziproken Gitters der Probe. Das reziproke Gitter ist durch dünne Linien angedeutet. Die schwarzen Stäbe befinden sich bei ganzzahligen  $hk$ -Werten und geben die Reflex-Positionen ganzzahliger Ordnung (*integer-order rods*) wieder. Da dem Kristall an der Oberfläche die Periodizität in der Raumrichtung senkrecht zur Oberfläche verloren geht, findet sich Intensität nicht nur an diskreten Punkten sondern bei jedem  $l$ -Wert entlang der Stäbe. In grau sind die Reflexe, die zusätzlich durch die angenommene  $(2 \times 1)$ -Rekonstruktion der Oberfläche entstehen, eingezeichnet. Die Position der Stäbe liegt bei halbzahligen  $h$ -Werten, da es sich um eine zweifache Periodizität im Realraum handelt. Allgemein entstehen durch Rekonstruktionen Intensitäten bei gebrochenzahligen  $h$ - oder  $k$ -Werten (*fractional-order rods*). Auch hier findet man Intensität bei beliebigen  $l$ -Werten.

Wird statt eines idealen unendlich ausgedehnten Kristalles eine Kristalloberfläche betrachtet, so ändert sich das zugehörige reziproke Gitter deutlich. Die an der Kristalloberfläche gebrochene Periodizität des Kristallgitters führt dazu, daß die Bragg-Punkte im reziproken Raum in der Richtung, die senkrecht auf den beiden primitiven Vektoren

in der Kristalloberfläche steht, verschmieren. Hierdurch entstehen die Grundgitterstäbe (*crystal truncation rods*). Eine periodische Anordnung von Atomen auf einer Kristalloberfläche erzeugt im reziproken Raum ebenfalls in  $l$ -Richtung verlaufende Stäbe. Sind die Periodizitätslängen auf der Oberfläche im realen Raum größer als die des Volumen­kristallgitters, so sind die Stäbe gebrochenzahliger Ordnung (*fractional-order rods*), das heißt, daß die Miller-Indizes  $(hk)$  zur Beschreibung der Position der Stäbe im reziproken Raum nicht mehr ganzzahlig sind. Die Positionen der ganzzahligen Stäbe der Oberfläche fallen auf die Position der Grundgitterstäbe. Eine schematische Darstellung der verschiedenen Stäbe im reziproken Raum ist in Abbildung [B.1](#) zu sehen.

# Anhang C

## Hochindizierte Flächen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden hochindizierte Oberflächen von Silizium und Germanium untersucht. Für ein vollständiges Verständnis der Ergebnisse und der gefundenen Rekonstruktionen ist es unabdingbar, zunächst die ideale hochindizierte Fläche zu betrachten. Da es sich bei hochindizierten Flächen um ein relativ neues Forschungsgebiet handelt, finden sich in der Literatur kaum Abbildungen dieser Flächen und es ist nicht trivial, sich ein Bild von diesen Flächen bezüglich der Bindungsmöglichkeiten - also der Position und Lage der freien Bindungen - zu verschaffen. Diese neuen Bindungsmöglichkeiten sind jedoch eine der Eigenschaften, die diese hochindizierten Flächen für die Forschung interessant machen (siehe 4.1). Daher werden hier die ideale  $\{103\}$ - und die ideale  $\{115\}$ -Fläche von Kristallen in Diamantstruktur, ausführlich dargelegt.

Zunächst wird jedoch beschrieben, wie man hochindizierte Flächen darstellen und die Anordnung der Oberflächenatome ermitteln kann. Hierzu bieten sich verschiedene Projektionen und Schnitte durch den üblicherweise verwendeten kartesischen Raum an.

### C.1 Darstellung hochindizierter Richtungen

Aufgrund der hohen Symmetrie der Diamantstruktur reicht es aus, nur einen kleinen Bereich des Einheitswürfels zu betrachten, um sämtliche inäquivalente Richtungen zu erhalten. Ein möglicher Bereich, der alle inäquivalenten Richtungen beinhaltet, ist das von den Vektoren  $[001]$ ,  $[111]$  und  $[101]$  aufgespannte Volumen (siehe Abbildung C.1).

Darstellungen des dreidimensionalen Raumes sind stets Projektionen in den zweidimensionalen Raum. Häufig wird hierbei, wie auch in Abbildung C.1, die Parallelprojektion verwendet, bei der parallele Linien parallel abgebildet werden und die dritte Raumrichtung in der projizierten zweidimensionalen Fläche üblicherweise einen Winkel von  $30^\circ$  oder  $45^\circ$  einschließt. Diese Projektion ist häufig verwirrend und ungeeignet, einzelne Punkte oder Richtungen wiederzugeben.

Um eine eindeutige Zuordnung der Raumrichtungen zu einzelnen Punkten im zweidimensionalen Raum - der Zeichenebene - zu erhalten, muß eine andere Projektion verwendet werden. Hierfür bietet sich die "stereographische Projektion" an. Mit Hilfe dieser Projektion kann eine Kugeloberfläche eindeutig auf eine Ebene projiziert werden. Eine Darstellung der stereographischen Projektion ist in Abbildung C.2 zu sehen.

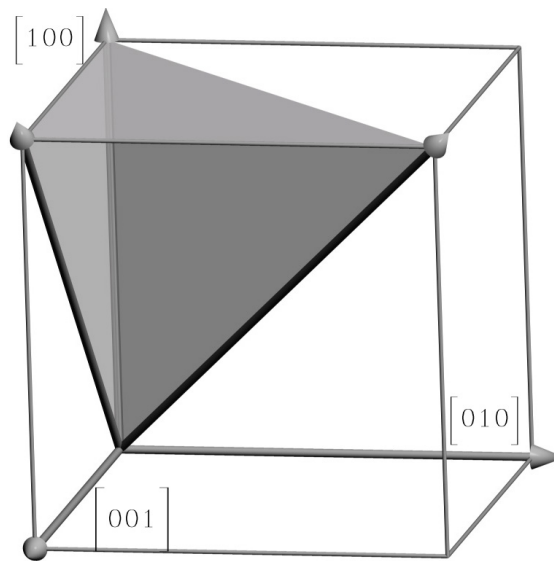


Abbildung C.1: Darstellung eines Bereiches im Einheitswürfel, in dem sämtliche für einen Kristall in Diamantstruktur inäquivalenten Richtungen liegen. Das Volumen wird von den Vektoren  $[100]$ ,  $[010]$  und  $[001]$  aufgespannt und ist zur deutlicheren Darstellung durch transparente Flächen begrenzt.

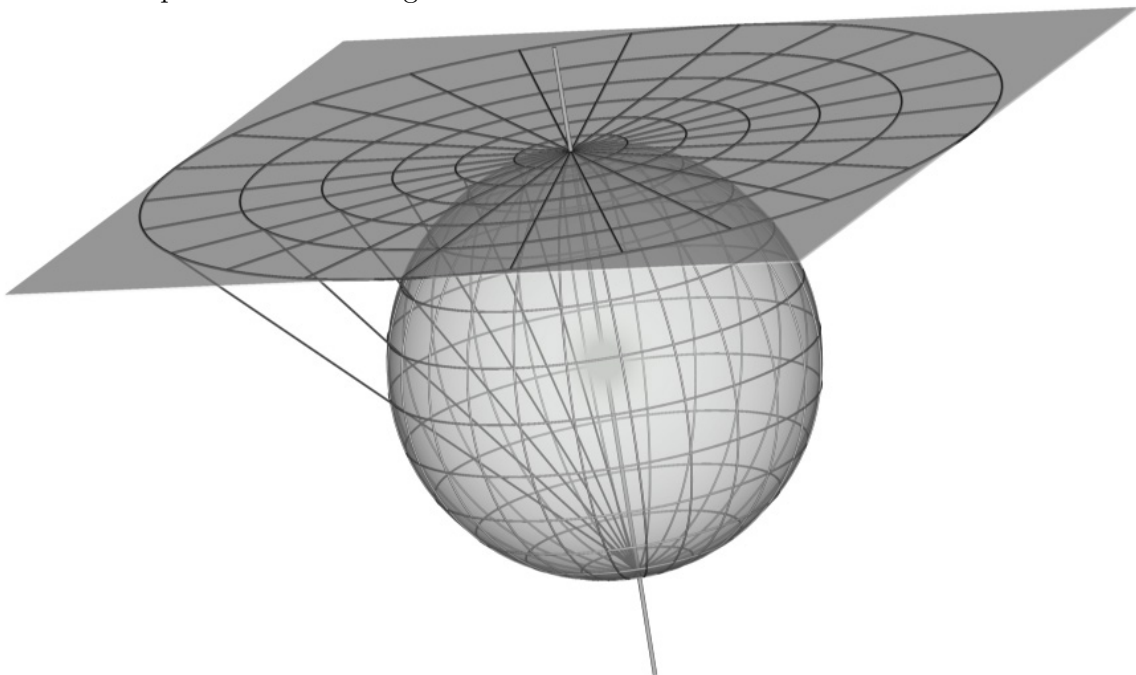


Abbildung C.2: Schematische Darstellung der stereographischen Projektion. Die Projektionsebene ist eine Tangentialebene der Kugel, der Berührungspunkt von Kugel und Ebene der obere Pol. Um die projizierten Punkte in der Ebene zu erhalten werden die Durchstoßpunkte der Projektionslinien, die im unteren Pol beginnen und durch den zu projizierenden Punkt auf der Kugeloberfläche gehen, durch die Projektionsebene bestimmt. In dieser Abbildung ist oben die Projektionsebene mit der projizierten oberen Halbkugel zu sehen. Zur Verdeutlichung sind sechs Projektionslinien, die jeweils durch Schnittpunkte der Längen- und Breitenlinien der Kugel gehen, dargestellt.



Um eine stereographische Projektion durchzuführen, läßt sich folgendermaßen vorgehen:

1. Erstellen einer Einheitskugel um den Ursprung des Koordinatensystemes.
2. Definition der Projektionsebene als Tangentialebene der Kugel. Der Berührungspunkt der Kugel mit der Projektionsebene wird im weiteren Verlauf als "oberer Pol" bezeichnet, die Normale der Projektionsebene, die durch den oberen Pol geht, als Achse und der zweite Schnittpunkt der Kugel mit der Achse als "unterer Pol".
3. Um einen Punkt der Kugeloberfläche in die Ebene zu projizieren, wird eine Verbindungsgerade zwischen dem unteren Pol und dem zu projizierenden Punkt auf der Kugeloberfläche erstellt. Der Schnittpunkt dieser Verbindungsgeraden mit der Projektionsebene gibt den projizierten Punkt wieder.

Wird nur die Projektion der oberen Halbkugel betrachtet, so entsteht ein Kreis in der Projektionsebene (siehe Abbildung C.3). Diese Projektion wird bei der Darstellung von Karten des Nord- oder Südpols in Atlanten verwendet.

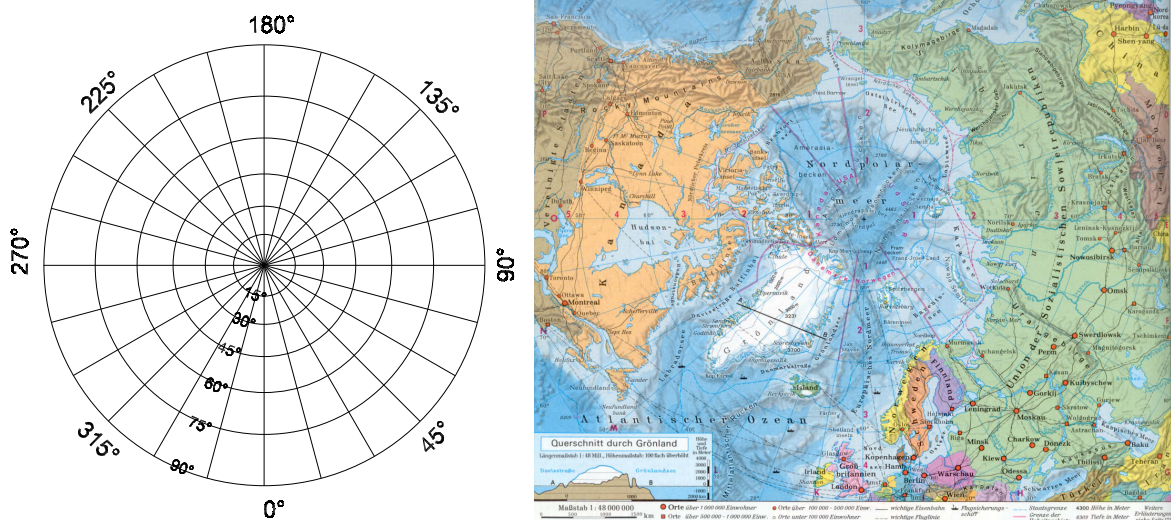


Abbildung C.3: Links ist die stereographische Projektion einer Halbkugel zu sehen. Die eingezeichneten Winkel entsprechen den Polarkoordinaten  $\theta$  (radiale Linien) und  $\phi$  (Kreisringe). Rechts ist die Abbildung der Arktis aus dem Diercke Weltatlas [114] abgebildet. Bei dieser Projektion handelt es sich genau genommen um eine flächentreue Projektion nach Lambert, der Unterschied zur winkeltreuen "stereographischen Projektion" ist jedoch nur gering.

Um eine stereographische Darstellung der Raumrichtungen im kartesischen Koordinatensystem zu erhalten, werden die Durchstoßpunkte der Raumrichtungen durch die Einheitskugel um den Koordinatenursprung in die Projektionsebene projiziert. Es bietet sich an, eine der Koordinatenachsen des kartesischen Koordinatensystems als Normale der Projektionsebene zu wählen, üblicherweise wird die [001]-Achse verwendet. Abbildung C.4 zeigt einige ausgewählte Richtungen in der stereographischen Projektion. Sämtliche bezüglich der Symmetrie der Diamantstruktur inäquivalenten Richtungen befinden sich in dem in Abbildung C.4 gekennzeichneten Gebiet, so daß eine

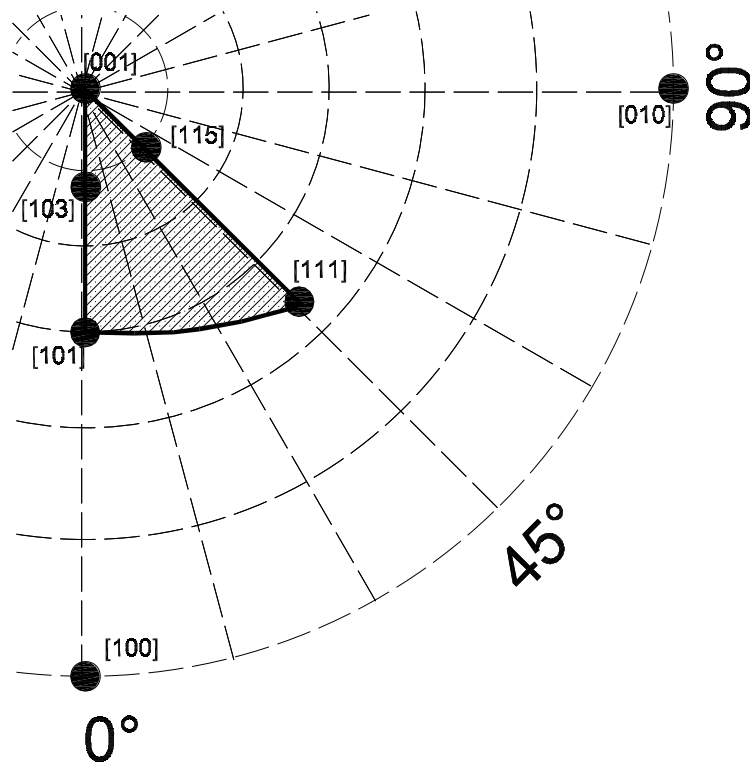


Abbildung C.4: Ausschnitt aus der in Abbildung C.3 gezeigten stereographischen Projektion einer Halbkugel. Hier wurde als Achse der Projektion die  $[001]$ -Richtung des kartesischen Koordinatensystems gewählt. Der Ausschnitt wurde so gewählt, daß sämtliche Richtungen im positiven Oktanten des Koordinatensystems vollständig projiziert werden. Für die Projektion der einzelnen Richtungen werden die Durchstoßpunkte der Richtungsvektoren durch die Einheitskugel in die Projektionsebene abgebildet. Anhand der Koordinaten in der Projektion können die Winkel, welche die jeweiligen Richtungen mit der  $[001]$ -Richtung und der  $[100]$ -Richtung einschließen, direkt abgelesen werden. Das "stereographische Dreieck", also der Bereich aller in diesem Fall für Kristalle in Diamantstruktur inäquivalenten Richtungsvektoren, ist schraffiert hervorgehoben. Die Position der  $[103]$ - und der  $[115]$ -Richtung sind ebenfalls dargestellt.

Darstellung dieses Gebietes zur vollständigen Beschreibung aller Richtungen ausreicht. Da dieses Gebiet drei Eckpunkte, nämlich die Richtungen  $[001]$ ,  $[111]$  und  $[101]$  hat, wird es auch als stereographisches Dreieck bezeichnet.

## C.2 Aufbau idealer hochindizierter Oberflächen

Den atomaren Aufbau einer beliebigen idealen hochindizierten Oberfläche zu erhalten, ist nicht trivial. Das Auffinden der hochindizierten Fläche läßt sich in einem Schnitt durch den Kristall in einer Seitenansicht einfach vollziehen. Das Problem hierbei ist die Darstellung dieser Seitenansicht. Für sämtliche Flächen deren Richtungsvektoren innerhalb des stereographischen Dreiecks (Abbildung C.4) liegen, ist dies sehr aufwendig. Für die Richtungsvektoren, die auf den Verbindungslinien der Eckpunkte liegen,

ist dies jedoch relativ einfach möglich, da die zu verwendende Schnittebene jeweils eine niedrigindizierte - und damit hochsymmetrische und wohlbekannte - Ebene ist.

(h 0 k)	$\angle(\text{h}0\text{k},001)$	$\angle(\text{h}0\text{k},101)$	(h 0 k)	$\angle(\text{h}0\text{k},001)$	$\angle(\text{h}0\text{k},101)$
1 0 1	45.00	0.00	3 0 13	13.00	32.00
3 0 5	30.96	14.04	1 0 5	11.30	33.70
1 0 2	26.56	18.44	1 0 6	9.46	35.54
3 0 7	23.20	21.80	1 0 7	8.13	36.87
1 0 3	18.43	26.57	1 0 9	6.34	38.66
3 0 11	15.26	29.74	1 0 11	5.19	39.81
1 0 4	14.04	30.96	1 0 13	4.40	40.60

Tabelle C.1: Auflistung der Winkel zwischen den in Abbildung C.5 angezeigten hochindizierten Oberflächen und der (001)- sowie der (101)-Fläche. Die jeweiligen Richtungen sind nach absteigendem Winkel zur (001)-Fläche geordnet. Sämtliche Richtungen haben die Form [h0k]. Die Winkel sind in der Tabelle in Grad angegeben.

Für die Flächen, deren Normalenvektoren auf der Verbindungslinie von [001] und [101] liegen, wird ein Schnitt durch die (010)-Ebene mit Blick in  $[0\bar{1}0]$ -Richtung gewählt. Dieses ist in Abbildung C.5 dargestellt. Um eine  $(m0n)$ -Ebene zu erhalten, wird eine Linie zwischen dem Atom im Ursprung und dem Atom n Gitterkonstanten rechts und m Gitterkonstanten oberhalb des Ursprungsatoms gezogen. Alle Atome unterhalb und auf dieser Linie gehören zur  $(m0n)$ -Fläche, alle darüber nicht. Aus dieser Seitenansicht muß nun - durch Kenntnis der Bindungen der Diamantstruktur - die Aufsicht erstellt werden. Ein Beispiel für dieses Verfahren wird im Abschnitt C.2.1 für die ideale (103)-Fläche gegeben. Eine andere Möglichkeit, die Linie zu ziehen, oberhalb derer die Atome nicht zur gewünschten hochindizierten Fläche gehören, besteht darin, den Winkel zwischen der  $(m0n)$ -Fläche und der (001)-Ebene zu berechnen und dann eine Gerade durch den Ursprung unter dem berechneten Winkel zur [001]-Richtung zu ziehen. Die Winkel zwischen den in Abbildung C.5 eingezeichneten hochindizierten Richtungen und der (001)- bzw. (101)-Ebene sind in Tabelle C.1 aufgeführt.

(h h k)	$\angle(\text{h}h\text{k},001)$	$\angle(\text{h}h\text{k},111)$	(h h k)	$\angle(\text{h}h\text{k},001)$	$\angle(\text{h}h\text{k},111)$
1 1 1	54.74	0.00	1 1 5	15.79	38.94
3 3 5	40.32	14.42	1 1 6	13.26	41.47
1 1 2	35.26	19.47	1 1 7	11.42	43.31
3 3 7	31.22	23.52	1 1 9	8.93	45.81
1 1 3	25.24	29.50	1 1 11	7.33	47.41
1 1 4	19.47	35.26	1 1 13	6.21	48.53

Tabelle C.2: Auflistung der Winkel zwischen den in Abbildung C.5 angezeigten hochindizierten Oberflächen zwischen der (001)- und der (111)-Fläche. Die jeweiligen Richtungen sind nach absteigendem Winkel zur (001)-Fläche geordnet. Sämtliche Richtungen haben die Form [hhk]. Die Winkel sind in der Tabelle in Grad angegeben.

Für Flächen, deren Normalenvektoren auf der Verbindungslinie von [001] und [111] liegen, wird ein Schnitt durch die  $(\bar{1}10)$ -Ebene mit Blick in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung gewählt.

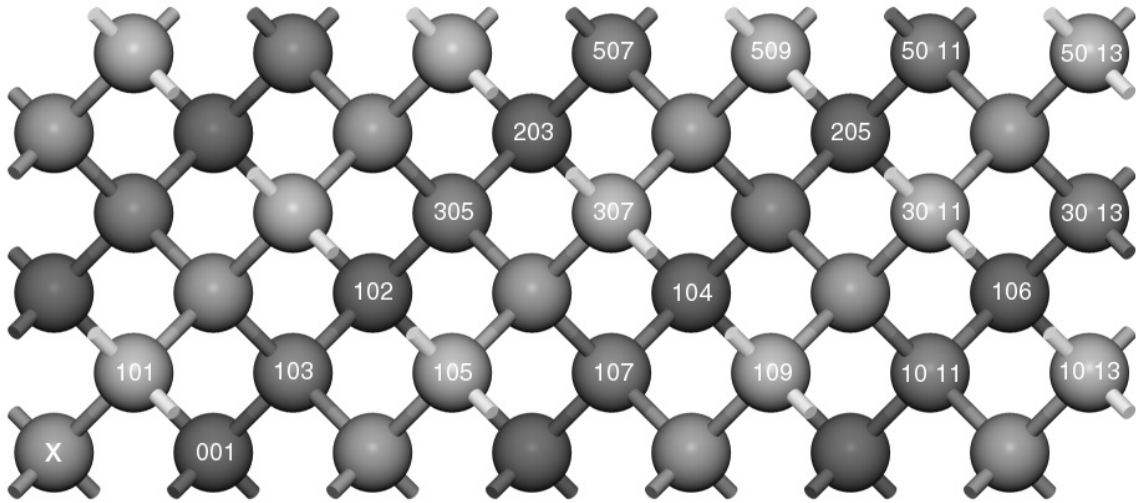


Abbildung C.5: Blick in  $[0\bar{1}0]$ -Richtung auf einen Kristall mit Diamantstruktur. Die Entfernung der Atome vom Betrachter ist durch den Farbwert gegeben, weiter hinten liegende Atome sind dunkler dargestellt. Um eine hochindizierte Fläche zwischen (001) und (101) zu erhalten, muß eine Verbindungslinie zwischen dem mit „x“ markierten Atom links unten und dem durch die gewünschten Indizes markierten Atom gezogen werden. Wenn alle Atome oberhalb der Verbindungslinie entfernt werden, entsteht die ideale hochindizierte Oberfläche. Das Beispiel der (103)-Fläche ist in [Abbildung C.7](#) zu sehen.

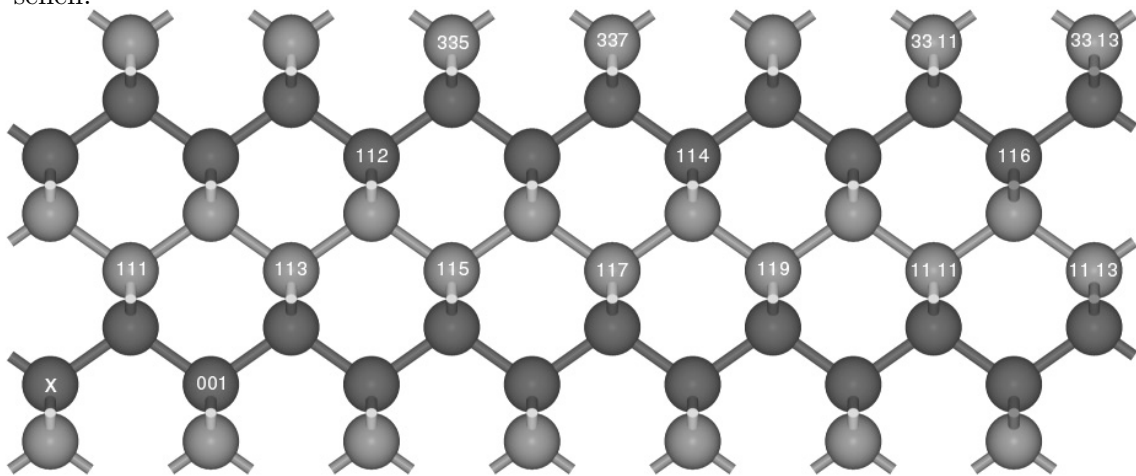


Abbildung C.6: Blick in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung auf einen Kristall mit Diamantstruktur. Die Entfernung der Atome vom Betrachter ist durch den Farbwert gegeben, weiter hinten liegende Atome sind dunkler dargestellt. Um eine hochindizierte Fläche zwischen (001) und (111) zu erhalten, muß eine Verbindungslinie zwischen dem mit „x“ markierten Atom links unten und dem durch die gewünschten Indizes markierten Atom gezogen werden. Wenn alle Atome oberhalb der Verbindungslinie entfernt werden, entsteht die ideale hochindizierte Oberfläche. Das Beispiel der (115)-Fläche ist in [Abbildung C.9](#) zu sehen.

Dieses wird in Abbildung C.6 dargestellt. Das Vorgehen für das Auffinden von  $(n\bar{n}m)$ -Flächen ist analog zu dem vorgestellten Verfahren bei  $(m0n)$ -Flächen. Ein Beispiel hierfür ist im Abschnitt C.2.2 gegeben. Die Winkel zwischen den in Abbildung C.6 eingezeichneten hochindizierten Richtungen und der (001)- bzw. (111)-Ebene sind in Tabelle C.2 aufgeführt.

### C.2.1 Die ideale $\{103\}$ -Fläche

Der Aufbau der idealen  $\{103\}$ -Fläche am Beispiel der (103)-Fläche wird nach der im Abschnitt C.2 beschriebenen Vorgehensweise bestimmt und erläutert werden. Die Kenntnis der auf der idealen Oberfläche vorhandenen Bindungsgeometrien und die Anordnung der Atome ist für das Verständnis der Untersuchungen der reinen und adsorbatbedeckten Oberflächen sowie der Facettierung, wie sie in Kapitel 4 beschrieben wird, notwendig. Der Winkel zwischen der (103)- und der (001)-Ebene beträgt

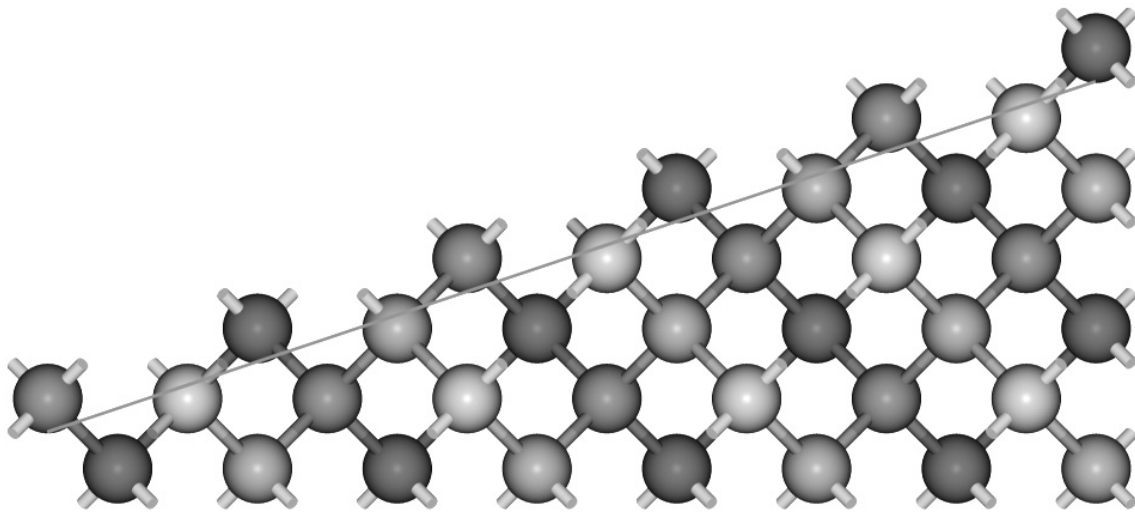


Abbildung C.7: Seitenansicht (Blick in  $[0\bar{1}0]$ -Richtung) der (103)-Fläche eines Kristalles mit Diamantstruktur. Der Abstand der Atome vom Betrachter ist farblich gekennzeichnet, dunklere Atome sind weiter entfernt. Es ist eine Abfolge von Atomen mit zwei freien Bindungen (Terrassen-) und Atomen mit einer freien Bindung (Stufenatome) an der Oberfläche zu erkennen. Die eingezeichnete Linie zeigt die Position der in Abbildung C.8 in der unteren Abbildung eingezeichneten transparenten Ebene.

$\arccos \frac{3}{\sqrt{10}} \approx 18.43^\circ$ . Abbildung C.7 zeigt eine Seitenansicht eines Schnittes durch die (010)-Ebene mit Blickrichtung in  $[0\bar{1}0]$ . Die eingezeichnete Gerade verläuft in  $[\bar{3}01]$ -Richtung und alle Atome unterhalb dieser Linie gehören zu einem Kristall mit (103)-Oberfläche, alle darüber nicht. Schon anhand dieser Seitenansicht wird deutlich, daß sich die  $\{103\}$ -Fläche aus kleinen (001)-Terrassen, die durch Einzelstufen getrennt sind, beschreiben läßt. Anhand der Abbildung läßt sich erkennen, daß sechs (103)-Ebenen durch den Bereich zwischen zwei äquivalenten Atomen in  $[001]$ -Richtung gezogen werden können. Somit ergibt sich ein Abstand von  $\frac{1}{6} \arccos 18.43^\circ$  zwischen den einzelnen Lagen der  $\{103\}$ -Flächen. Die einzelnen Lagen sind äquivalent zueinander.

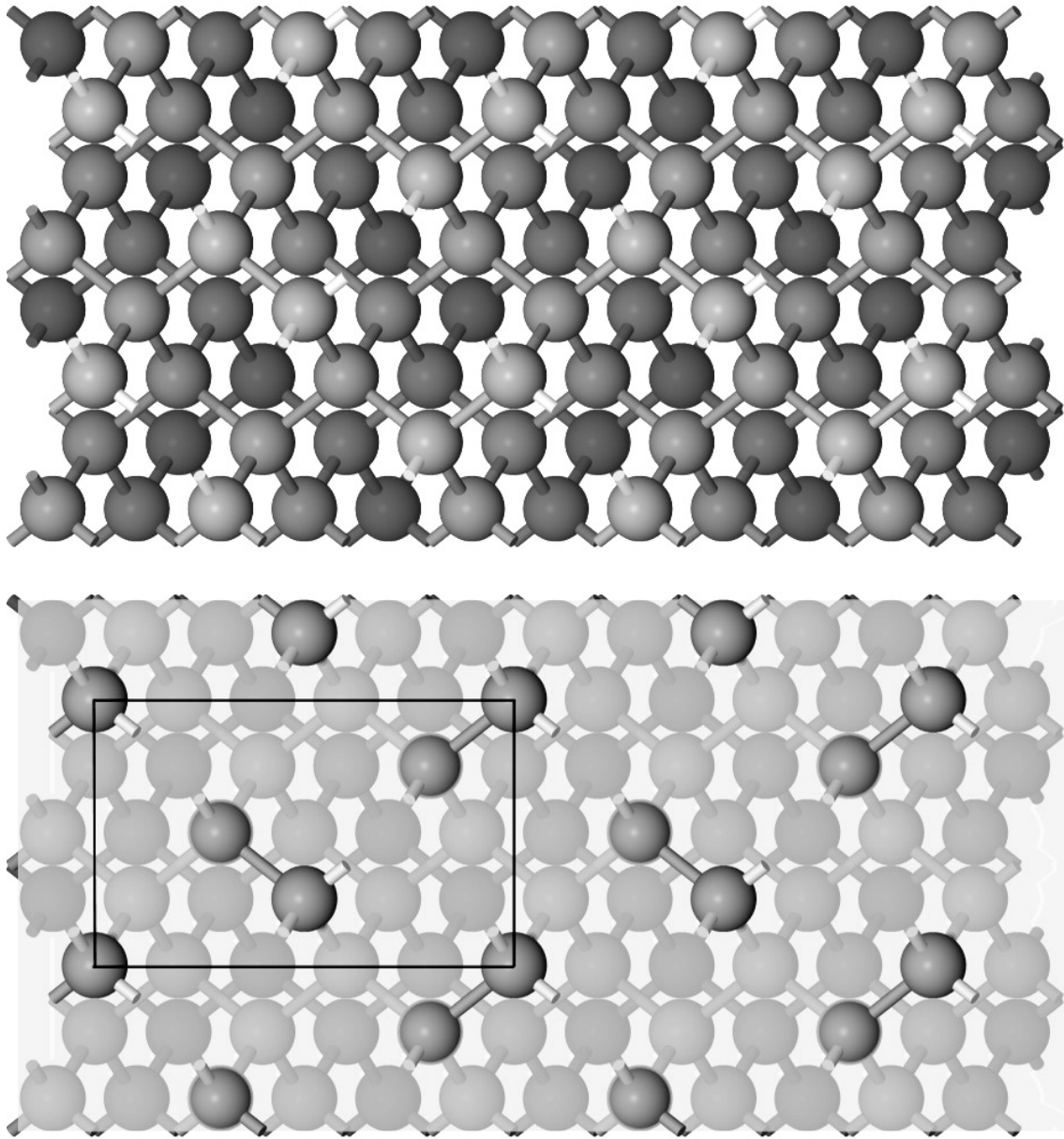


Abbildung C.8: Aufsicht (Blick in  $[\bar{1}0\bar{3}]$ -Richtung) auf die (103)-Fläche eines Kristalles mit Diamantstruktur. Der Abstand der Atome vom Betrachter ist farblich gekennzeichnet, dunklere Atome sind weiter entfernt. In der unteren Abbildung wurde zur Verdeutlichung der Oberflächenstruktur eine leicht transparente Ebene in Höhe der Stufenatome eingebaut. Die Lage der transparenten Ebene ist in Abbildung C.7 zu sehen. Die oberhalb der Ebene liegenden Atome mit freien Bindungen sind deutlich hervorgehoben. Eine (103)(1×1)-Einheitszelle ist eingezeichnet. In der Abbildung sind die dreifach koordinierten Plätze, an denen eine Adsorption von Gruppe III- und Gruppe V- Elementen erfolgen kann, deutlich zu erkennen.

Abbildung C.8 zeigt eine Aufsicht, die diesen Aufbau weiter verdeutlicht. Jede kleine (001)-Terrasse besteht jeweils aus einem Terrassenatom mit zwei freien Bindungen und einem Stufenatom mit einer freien Bindung und einer Bindung zu dem Terrassenatom der nächsthöheren Stufe. Die Stufen verlaufen parallel zur  $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Die Oberflächen-Einheitszelle ist in der Aufsicht eingezeichnet. Sie wird durch die Vektoren  $\frac{1}{2}[30\bar{1}]$  und  $[010]$  aufgespannt. Die Einheitszelle ist rechteckig und die Länge der Einheitsvektoren beträgt  $\frac{\sqrt{10}}{2}a$  und  $1a$ .

Eine leicht transparente Trennebene wurde in die untere der beiden Abbildungen eingefügt, um die Geometrie der freien Bindungen zu verdeutlichen. Die Ebene wurde so gelegt, daß alle Atome, die freie Bindungen haben oberhalb der Ebene liegen und somit deutlich zu erkennen sind. In dieser Abbildung sind die dreifach koordinierten Bindungsplätze zu erkennen, an denen sich Elemente der Hauptgruppen III und V, nach unserem Strukturmodell (Abbildung 4.14) anlagern.

### C.2.2 Die ideale $\{115\}$ -Fläche

In diesem Abschnitt wird der Aufbau der idealen  $\{115\}$ -Fläche nach der zu Beginn des Abschnitts C.2 beschriebenen Vorgehensweise bestimmt und erläutert. Auch die Kenntnis dieser idealen Oberfläche ist für das Verständnis der Untersuchungen in Kapitel 4 notwendig.

Der Winkel zwischen der (115)- und der (001)-Ebene beträgt  $\arccos \frac{5}{\sqrt{27}} \approx 15.79^\circ$ . Abbildung C.9 zeigt eine Seitenansicht eines Schnittes durch die  $[\bar{1}10]$ -Ebene mit Blickrichtung in  $[1\bar{1}0]$ . Es wurden acht mögliche Schnittgeraden in  $[\bar{5}52]$ -Richtung eingezeichnet und die Atome durch deren Mittelpunkte die Schnittlinien verlaufen von 0 bis 7 nummeriert. Alle Atome unterhalb einer Schnittlinie gehören zur (115)-Fläche, alle darüberliegenden nicht. Es zeigt sich, daß zwei leicht unterschiedliche Konfigurationen der idealen (115)-Oberfläche existieren. Der entscheidende Unterschied zwischen den beiden möglichen Konfigurationen ist die Abfolge von kleinen (001)-Terrassen und Stufen. Die Konfiguration, die durch Schnitte durch geradzahlig indizierte Atome entsteht ist in der mittleren Abbildung C.9 dargestellt. Bei ihr existiert eine periodische Abfolge von ein Atom breiten (001)-Terrassen mit freien Bindungen senkrecht zur Zeichenebene und zwei Atom breiten (001)-Terrassen. Das zweite Atom der breiteren (001)-Terrasse hat nur eine freie Bindung, da es zur nächsthöheren (001)-Terrasse bindet. Bei der anderen Konfiguration werden zwei Atom breite (001)-Terrassen mit freien Bindungen senkrecht zur Zeichenebene von einer ein Atom breiten (111)-Terrasse getrennt.

Diese beiden Konfigurationen sind für die Entwicklung und das Verständnis der in Kapitel 4 beschriebenen Strukturmodelle für Si(115), Si(115)-Ga und Si(001)-Ga sehr wichtig. Die Atome, durch die die einzelnen Schnittebenen verlaufen, können als unterschiedliche Lagen der (115)-Fläche aufgefaßt werden. Es existieren zwei stark unterschiedliche Lagenabstände von  $\frac{1}{4\sqrt{27}}a$  und  $\frac{1}{\sqrt{27}}a$ , wobei  $a$  die Volumen-Gitterkonstante des jeweiligen Kristallgitters ist. Auf die sich daraus ergebenden Stufenhöhen wird in dem Abschnitt über die Si(115)-Fläche (4.9) näher eingegangen.

In Abbildung C.10 sind die beiden möglichen idealen (115)-Flächen in der Aufsicht dargestellt. Es sind jeweils die Einheitszellen eingezeichnet. Die Einheitszelle wird durch die Vektoren  $\frac{1}{2}[\bar{1}10]$  und  $\frac{1}{2}[\bar{2}31]$  aufgespannt. Der Winkel zwischen den Vektoren

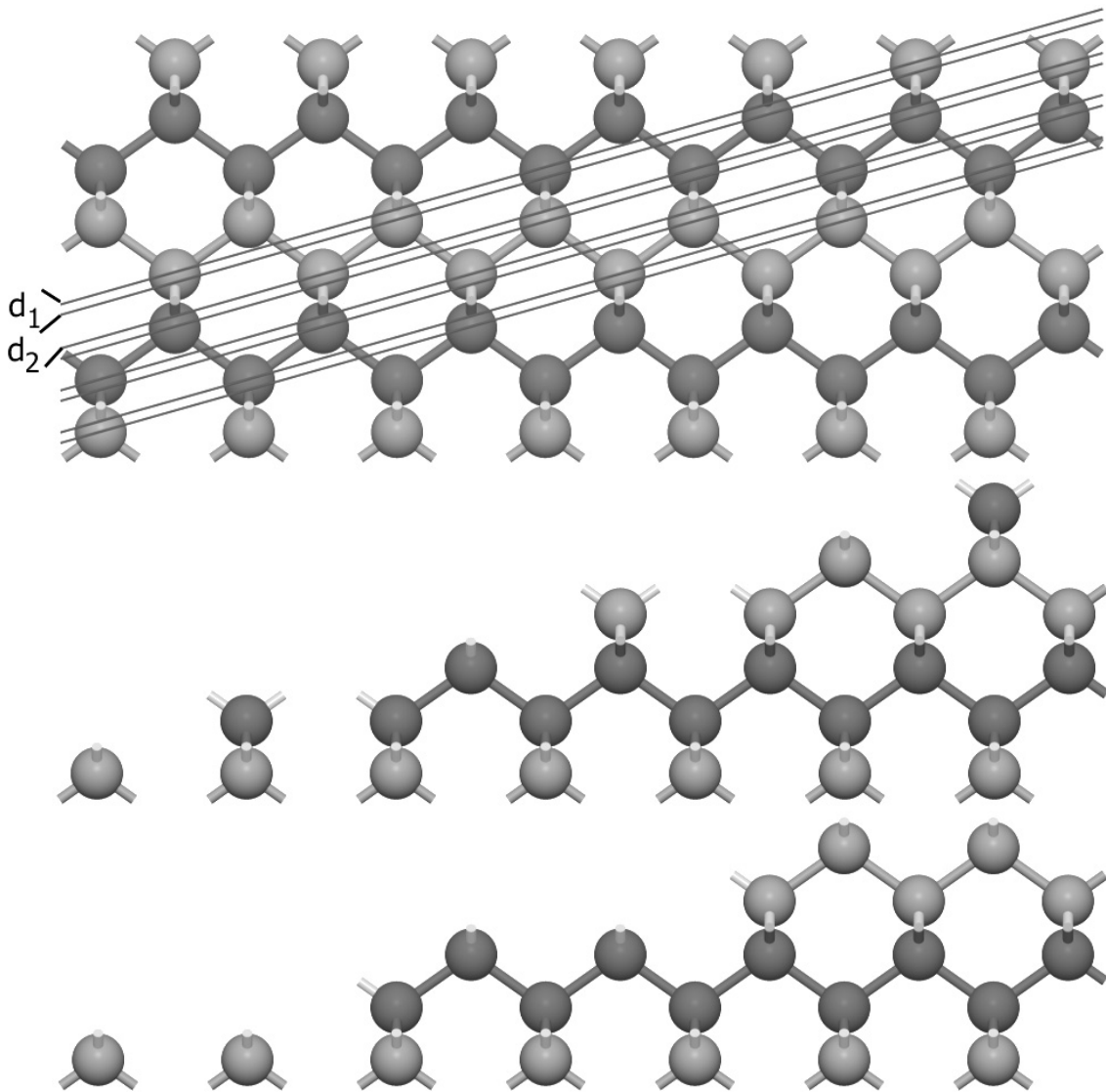


Abbildung C.9: Seitenansicht der idealen (115)-Fläche mit Blick in  $[1\bar{1}0]$ -Richtung. In der obersten der drei Abbildungen sind acht mögliche Schnittlinien durch den Kristall eingezeichnet. Die Atome, durch deren Zentren die Schnittlinien gelegt wurden, sind mit 0 bis 7 numeriert. Nähere Betrachtung der einzelnen Schnittflächen zeigt, daß nur zwei inäquivalente Oberflächen entstehen können, die einander abwechseln. Diese beiden sind in der mittleren und unteren Abbildung dargestellt. Geradzahlig indizierte Schnitte entsprechen der Konfiguration in der unteren und ungeradzahlig indizierte der Konfiguration in der mittleren Abbildung. Der kleinere Abstand zwischen zwei Lagen  $d_1$  beträgt  $\frac{1}{4\sqrt{27}}a$  und der größere Abstand  $d_2$  beträgt  $\frac{1}{\sqrt{27}}a$ , wobei  $a$  die Volumen-Gitterkonstante des Kristalles ist. Die Atome, durch die die einzelnen Schnittgeraden verlaufen, können als verschiedene Lagen der (115)-Fläche angesehen werden.



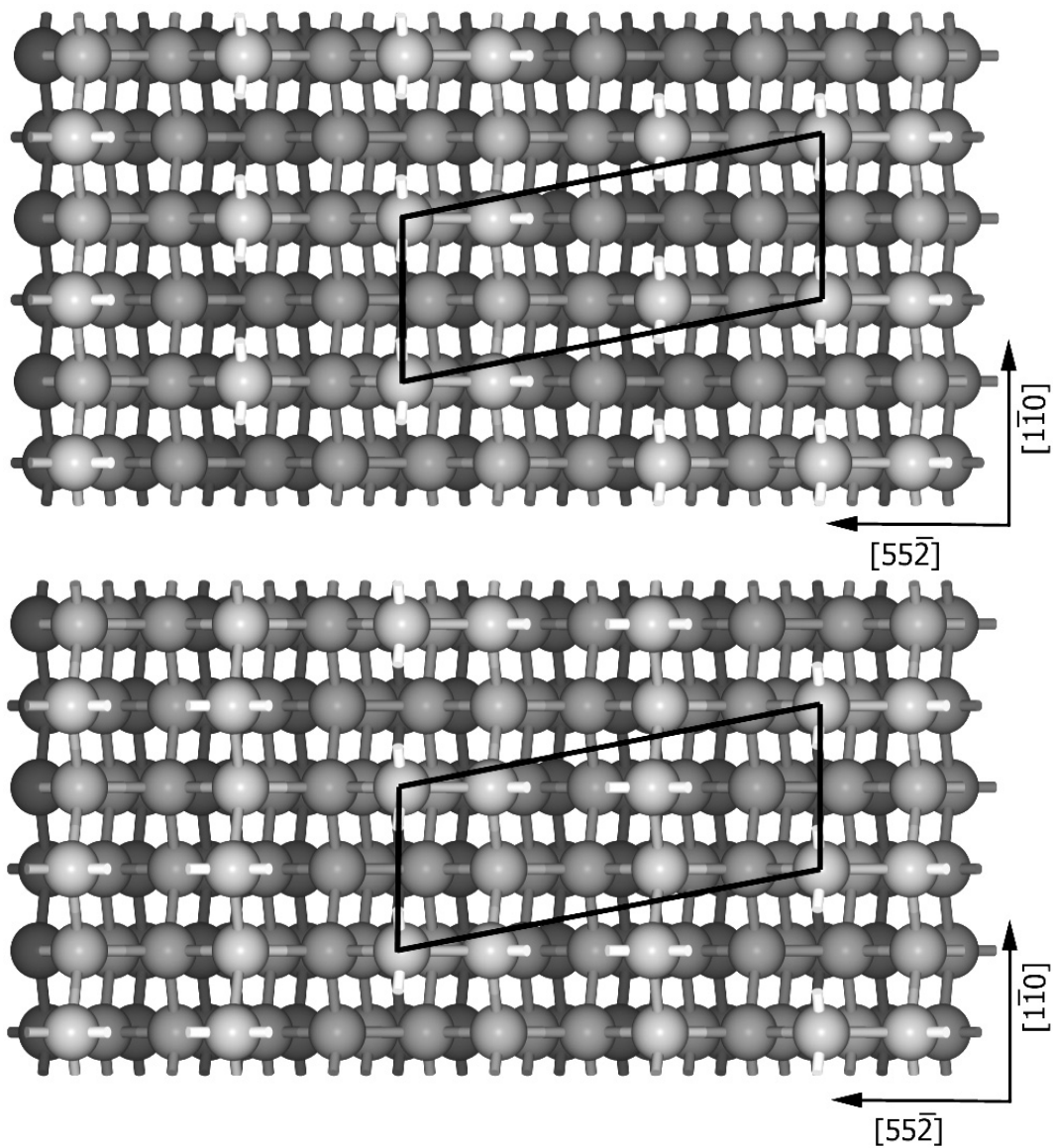


Abbildung C.10: Aufsicht auf die ideale (115)-Fläche mit Blick in  $[\bar{1}\bar{1}\bar{5}]$ -Richtung. In den beiden Abbildungen sind die beiden möglichen Konfigurationen der (115)-Fläche dargestellt. Es ist jeweils eine Einheitszelle markiert. Die Abstände der Atome zum Betrachter sind durch die Farbe der Atome verdeutlicht. Es ist zu erkennen, daß in jeder Einheitszelle - unabhängig von der Konfiguration - jeweils fünf freie Bindungen existieren. Die geometrische Anordnung dieser Bindungen zueinander, die für die mögliche Adsorption von anderen Elementen von großer Bedeutung ist, ist jedoch bei den beiden Konfigurationen deutlich unterschiedlich.

ren beträgt  $100.89^\circ$ , so daß eine schiefwinklige Einheitszelle vorliegt. Die Länge der Einheitsvektoren beträgt  $\frac{\sqrt{2}}{2}a$  und  $\frac{\sqrt{14}}{2}a$ .

# Anhang D

## Keating-Analyse

Ein wichtiger Aspekt bei der Findung von Strukturmodellen für eine Kristalloberfläche ist die Minimierung der freien Oberflächenenergie. Diese Oberflächenenergie läßt sich in vielen Fällen - insbesondere bei kleineren Einheitszellen - durch Totalenergierechnungen bestimmen, und somit kann die energetisch stabilste Struktur bestimmt werden. Allerdings bedürfen Totalenergierechnungen eines sehr großen theoretischen Aufwands und benötigen viel Rechenzeit auf extrem leistungsfähigen Großrechnern. Dieses ist nicht immer möglich, für viele Betrachtungen auch nicht erforderlich.

Die Energie einer Kristalloberfläche wird durch mehrere Beiträge bestimmt. Einen sehr großen Beitrag leisten freie Bindungen, sogenannte *dangling bonds*. Diese lassen sich in einem Strukturmodell abzählen, so daß ein Vergleich zwischen zwei unterschiedlichen Strukturmodellen bezüglich dieses Beitrages an der Oberflächenenergie unproblematisch ist. Einen weiteren wichtigen Beitrag bringt bei kovalent gebundenen Kristallen die sogenannte elastische Energie. In ihr sind die Beiträge zur Oberflächenenergie zusammengefaßt, die sich aus dem Abweichen der Bindungslängen und -winkel von ihrem idealen Wert ergeben. Keating hat bereits 1966 ein zweiparametrisches Modell entwickelt, durch das sich die elastische Energie im Volumen der rein kovalent gebundenen Kristalle Diamant, Germanium und Silizium direkt aus den Positionen der einzelnen Atome berechnen läßt [62]. Dieses Modell wurde unter der Voraussetzung abgeleitet, daß die elastische Energie invariant gegenüber Translations- und Rotationsoperationen ist. Daher ist das Modell streng genommen nur im Volumen eines unendlich ausgedehnten Kristalles gültig. Nach Keating berechnet sich die elastische Energie zu

$$E = \alpha \sum_{\text{alle Bindungen } ij} (\vec{r}_{ij}^2 - r_0^2)^2 + \beta \sum_{\text{alle Bindungs-} \\ \text{winkel } ijk} \left( \vec{r}_{ij} \cdot \vec{r}_{ik} + \frac{1}{3}r_0^2 \right)^2.$$

Hierbei ist  $\vec{r}_{ij}$  der Vektor zwischen dem  $i$ -ten und dem  $j$ -ten Atom des Kristalles,  $r_0$  die kovalente Gleichgewichtsbindungs-länge zwischen zwei Atomen und  $\alpha$  und  $\beta$  sind die beiden Parameter des Modells. Diese beiden Parameter lassen sich aus den elastischen Konstanten des jeweiligen Kristalles berechnen. Die exakte Bestimmung

dieser Parameter, die eine quantitative Aussage über die elastische Energie erlaubt, ist für andere Elemente als C, Si und Ge sehr problematisch. Die erste Summe über alle Bindungen  $ij$  beschreibt einen Teil der elastischen Energie, der aus der Abweichung der einzelnen Bindungslängen von der idealen kovalenten Bindungslänge hervorgerufen wird. Die zweite Summe über alle Bindungswinkel  $ijk$  beschreibt den Teil der elastischen Energie, der von einer Abweichung des Bindungswinkels vom idealen Bindungswinkel stammt. Bei einem idealen Tetraederwinkel von  $109.47^\circ$  zwischen den Vektoren  $\vec{r}_{ij}$  und  $\vec{r}_{jk}$  ergibt das Skalarprodukt zwischen den Vektoren  $r_0^2 \cos(109.47^\circ)$ , was genau  $-\frac{1}{3}r_0^2$  ist, so daß der Beitrag Null wird. Da das Skalarprodukt nicht normiert ist, trägt auch eine Abweichung der Bindungslängen von der idealen kovalenten Bindungslänge zu dem Wert der zweiten Summe bei.

Pedersen zeigte 1988, daß sich das Keating-Modell auch auf Oberflächen und Oberflächenrekonstruktionen anwenden läßt [63,64]. Außerdem erweiterte er das Modell so, daß auch adsorbierte Atome eines anderen Elementes als das des Substrates verwendet werden können. Unter Verwendung der kovalenten Radien der einzelnen Atome  $c_i$  und elementspezifischer Parameter  $\alpha_i$  und  $\beta_i$  verwendet Pedersen folgende Formel für die elastische Energie:

$$E = \sum_{\text{alle Bindungen } ij} \frac{\alpha_i + \alpha_j}{2} ((\vec{r}_{ij})^2 - (c_i + c_j)^2)^2 + \sum_{\text{alle Bindungswinkel } ijk} \beta_i (\vec{r}_{ij} \cdot \vec{r}_{ik} + w(c_i + c_j)(c_i + c_k))^2$$

Hierbei verwendet Pedersen  $w = \frac{1}{3}$  für Tetraederwinkel, da er in seiner Arbeit [63] mit Pb und Sn zwei Elemente der IV. Hauptgruppe auf Ge(111) untersucht. In seiner Arbeit konnte Pedersen zeigen, daß das erweiterte Keating-Modell ähnliche Ergebnisse für seine Systeme liefert, wie - erheblich aufwendigere - Totalenergierechnungen. In einer weiteren Verallgemeinerung des Modells wird auch der Parameter  $w$  atomspezifisch [1]. Durch diesen Parameter kann der angestrebte Bindungswinkel des jeweiligen Elementes bestimmt werden. Bei tetragonal ebenen Bindungen mit Winkeln von  $120^\circ$ , wie sie bei  $sp^2$  hybridisierten Elementen der III. Hauptgruppe angenommen werden, sollte  $w = -1/2$  gewählt werden, da  $\cos(120^\circ) = -1/2$  ist. Für Elemente, die bevorzugt orthogonale Bindungen eingehen, wie z.B. Elemente der V. Hauptgruppe auf Halbleitersubstraten, sollte  $w = 0$  gewählt werden ( $\cos(90^\circ) = 0$ ).

# Literaturverzeichnis

- [1] O. Bunk, *Bestimmung der Struktur komplexer Halbleiter-Oberflächenrekonstruktionen mit Röntgenbeugung*, Dissertation, Universität Hamburg, 1999.
- [2] R. Wiesendanger, *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*, Cambridge University Press, Cambridge, 1994.
- [3] S. N. Magonov und M.-H. Whangbo, *Surface Analysis with STM and AFM*, VCH, Weinheim, 1996.
- [4] G. Falkenberg, *STM-Untersuchungen zur Rekonstruktion und Facettierung reiner und adsorbatbedeckter Elementhalbleiteroberflächen mit (001)- und (103)-Orientierungen*, Dissertation, Universität Hamburg, 1998.
- [5] M. Henzler und W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*, Teubner Studienbücher, 1991.
- [6] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, und E. Weibel, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982).
- [7] Y. Naitoh, K. Takayanagi, H. Hirayama, und Y. Ohsima, *Surf. Sci.* **433-435**, 627 (1999).
- [8] J. Tersoff und D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1998 (1983).
- [9] J. Bardeen, *Phys. Rev. Lett.* **6**, 57 (1961).
- [10] P. Molinas-Mata und J. Zegenhagen, *Surf. Sci.* **281**, 10 (1993).
- [11] A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti, und C. D. Chen, *Phys. Rev. B* **31**, 2602 (1985).
- [12] N. D. Lang, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1164 (1986).
- [13] G. Doyen, D. Drakova, und M. Scheffler, *Phys. Rev. B* **47**, 9778 (1993).
- [14] H. Ness und A. J. Fischer, *Phys. Rev. B* **56**, 12469 (1997).
- [15] M. Di Ventra und S. T. Pantelides, *Phys. Rev. B* **59**, R5320 (1999).
- [16] H. Klar, *Rastertunnelmikroskopie an adsorbatstabilisierten Si(103)-Oberflächen*, Diplomarbeit, Hamburg 1998.

- [17] H. Riemenschneider, *Konzeption und Aufbau eines RHEED-TRAXS-Experiments zur Röntgenfluoreszenzanalyse*, Diplomarbeit, Hamburg 1997.
- [18] B. Z. Olshanetsky und V. I. Mashanov, Surf. Sci. **111**, 414 (1981).
- [19] B. Z. Olshanetsky und V. I. Mashanov, Surf. Sci. **111**, 429 (1981).
- [20] T. T. Tsong, D. L. Feng, und H. M. Liu, Surf. Sci. **199**, 421 (1988).
- [21] A. A. Baski, S. C. Erwin, und L. J. Whitman, Science **269**, 1556 (1995).
- [22] A. A. Baski und L. J. Whitman, Phys. Rev. Lett. **74**, 956 (1995).
- [23] A. A. Baski, S. C. Erwin, und L. J. Whitman, Surf. Sci. **392**, 69 (1997).
- [24] Z. Gai, W. S. Yang, R. G. Zhao, und T. Sakurai, Phys. Rev. B **59**, 15230 (1999).
- [25] X. Hu, E. G. Wang, und Y. Xing, Appl. Surf. Sci. **103**, 217 (1996).
- [26] T. Kawamura, S. Kojima, und T. Kanzawa, J. Appl. Phys. **82**, 6031 (1997).
- [27] S. Mankefors, Surf. Sci. **443**, 99 (1999).
- [28] H. Omi und T. Ogino, Phys. Rev. B **59**, 7521 (1999).
- [29] D. Y. Petrovykh, F. J. Himpsel, und T. Jung, Surf. Sci. **407**, 189 (1998).
- [30] L. Vescan, K. Grimm, und C. Dieker, J. Vac. Sci. Technol. B **16**, 1549 (1998).
- [31] T. M. Jung, R. Kaplan, und S. M. Prokes, Surf. Sci. **289**, L577 (1993).
- [32] A. A. Baski und L. J. Whitman, J. Vac. Sci. Technol. B **14**, 992 (1996).
- [33] A. A. Baski und L. J. Whitman, J. Vac. Sci. Technol. A **13**, 1469 (1995).
- [34] A. A. Baski, S. C. Erwin, und L. J. Whitman, Surf. Sci. **423**, L265 (1999).
- [35] S. C. Erwin, A. A. Baski, L. J. Whitman, und R. E. Rudd, Phys. Rev. Lett. **83**, 1818 (1999).
- [36] Y.-W. Mo, D. E. Savage, B. S. Swartzentruber, und M. G. Lagally, Phys. Rev. Lett. **65**, 1020 (1990).
- [37] N. Moll, M. Scheffler, und E. Pehlke, Phys. Rev. B **58**, 4566 (1998).
- [38] B. J. Spencer und J. Tersoff, Phys. Rev. Lett **79**, 4858 (1997).
- [39] M. Grundmann, J. Christen, N. N. Ledentsov, J. Böhrer, D. Bimberg, S. S. Ruvimov, P. Werner, U. Richter, U. Gösele, J. Heydenreich, V. Ustinov, A. Egorov, A. Zhukov, P. Kop'ev, und Z. Alferov, Phys. Rev. Lett. **74**, 4043 (1995).
- [40] Y. Nabetani, T. Ishiwaka, S. Noda, und A. Sasaki, J. Appl. Phys. **76**, 347 (1994).

- [41] G. S. Solomon, M. C. Larson, und J. S. Harris, *Appl. Phys. Lett.* **69**, 1897 (1996).
- [42] H. Minoda, T. Shimakura, K. Yagi, F.-J. Meyer zu Heringdorf, und M. Horn von Hoegen, *Surf. Sci.* **432**, 69 (1999).
- [43] K. Aoki, T. Suzuki, H. Minoda, Y. Tanishiro, und K. Yagi, *Surf. Sci.* **408**, 101 (1998).
- [44] H.-C. Jeong und J. D. Weeks, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 4456 (1995).
- [45] Z. Gai, H. Ji, Y. He, C. Hu, R. G. Zhao, und W. S. Yang, *Surf. Sci.* **338**, L851 (1995).
- [46] M. Nielsen, D. M. Smilgies, R. Feidenhans'l, E. Landemark, G. Falkenberg, L. Lottermoser, L. Seehofer, und R. L. Johnson, *Surf. Sci.* **325-354**, 430 (1996).
- [47] B. Salanon und P. Hecquet, *Surf. Sci.* **412/413**, 639 (1998).
- [48] J. H. Zeysing, *Untersuchung von facettierten Halbleiteroberflächen mittels Rastertunnelmikroskopie und Keating-Analyse*, Diplomarbeit, Hamburg 1996.
- [49] Z. Gai, G. Zhao, H. Ji, X. Li, und W. S. Yang, *Phys. Rev. B* **56**, 12308 (1997).
- [50] D. J. Chadi, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1691 (1987).
- [51] L. Seehofer, O. Bunk, G. Falkenberg, L. Lottermoser, F. R. E. Landemark, M. Nielsen, und R. L. Johnson, *Surf. Sci.* **381**, L614 (1997).
- [52] H. Ji, X. Li, R. G. Zhao, Z. Gai, und W. S. Yang, *Surf. Sci.* **384**, 276 (1997).
- [53] G. Falkenberg und R. L. Johnson, *Appl. Surf. Sci.* **142**, 88 (1999).
- [54] B. W. Holland und D. P. Woodruff, *Surf. Sci.* **36**, 488 (1973).
- [55] L. Seehofer, G. Falkenberg, und R. L. Johnson, *Phys. Rev. B* **54**, R11062 (1996).
- [56] W. S. Yang und F. Jona, *Phys. Rev. B* **29**, 899 (1984).
- [57] O. Bunk, G. Falkenberg, J. H. Zeysing, L. Lottermoser, R. L. Johnson, M. Nielsen, F. Berg-Rasmussen, und R. Feidenhans'l, *Appl. Surf. Sci.* **142**, 88 (1999).
- [58] O. Bunk, *Strukturbestimmung der Ge(103)-1x4-Rekonstruktion mittels Oberflächenröntgenbeugung*, Diplomarbeit, Hamburg 1996.
- [59] J. H. Zeysing, H. Klar, G. Falkenberg, L. Seehofer, und R. L. Johnson, *Adsorbatinduzierte Stabilisierung hochindizierter Oberflächen: Ga, Al, In auf Si(103)*, DPG-Frühjahrstagung, Münster 1997.
- [60] J. H. Zeysing, H. Klar, G. Falkenberg, und R. L. Johnson, *Adsorbatinduzierte Stabilisierung der Si(103)-Oberfläche: Gruppe V- im Vergleich zu Gruppe III-Elementen*, DPG-Frühjahrstagung, Regensburg 1998.

- [61] H. Ji, Y. Wang, R. G. Zhao, und W. S. Yang, Surf. Sci. **380**, 507 (1997).
- [62] P. N. Keating, Phys. Rev. Lett. **145**, 637 (1966).
- [63] J. S. Pedersen, *An X-Ray Diffraction Study of the Reconstructions Induced by Sn and Pb on Ge(111) Surfaces*, Dissertation, Copenhagen, 1988.
- [64] J. S. Pedersen, Surf. Sci. **210**, 238 (1989).
- [65] Z. Gai, W. S. Yang, T. Sakurai, und R. G. Zhao, Phys. Rev. B **59**, 13009 (1999).
- [66] T. Sakamoto und H. Kawanami, Surf. Sci. **111**, 177 (1981).
- [67] J. Nogami, S. il Park, und C. F. Quate, Appl. Phys. Lett. **53**, 2086 (1988).
- [68] B. Bourguignon, K. L. Carleton, und S. R. Leone, Surf. Sci. **204**, 455 (1988).
- [69] B. Bourguignon, R. V. Smilgys, und S. R. Leone, Surf. Sci. **204**, 473 (1988).
- [70] J. Nogami, A. A. Baski, und C. F. Quate, Phys. Rev. B **44**, 1415 (1991).
- [71] A. A. Baski, J. Nogami, und C. F. Quate, J. Vac. Sci. Technol. A **8**, 245 (1990).
- [72] H. Nörenberg und C. M. Goringe, Appl. Surf. Sci. **117/118**, 660 (1997).
- [73] L. Li, Y. Wei, und I. S. T. Tsong, J. Vac. Sci. Technol. A **13**, 1473 (1995).
- [74] Y. Nakada und H. Okumura, J. Vac. Sci. Technol. B **16**, 645 (1998).
- [75] Y. Nakada, I. Aksenov, und H. Okumura, J. Vac. Sci. Technol. B **17**, 1 (1999).
- [76] J. E. Northrup, M. C. Schabel, C. J. Karlsson, und R. I. G. Uhrberg, Phys. Rev. B **44**, 13799 (1991).
- [77] M. M. R. Evans und J. Nogami, Phys. Rev. B **59**, 7644 (1999).
- [78] H. Nörenberg und G. A. D. Briggs, Surf. Sci. **430**, 154 (1999).
- [79] H. Nörenberg und G. A. D. Briggs, Surf. Sci. **433-435**, 397 (1999).
- [80] H. Sakama, A. Kawazu, T. Sueyoshi, T. Sato, und M. Iwatsuki, Phys. Rev. B **54**, 8756 (1996).
- [81] W. Ranke, Phys. Rev. B **41**, 5243 (1990).
- [82] W. Ranke und Y. R. King, Surf. Sci. **381**, 1 (1997).
- [83] K. Ueda und M. Inoue, Surf. Sci. Lett. **161**, L578 (1985).
- [84] Z. Gai, G. Zhao, X. Li, und W. S. Yang, Phys. Rev. B **58**, 4572 (1998).
- [85] Z. Gai, R. G. Zhao, H. Ji, und W. S. Yang, Surf. Sci. **405**, L484 (1998).



- [86] M. Shigeta, K. Nakanishi, Y. Fujii, K. Furukawa, A. Hatano, A. Uemoto, A. Suzuki, und S. Nakajima, *Appl. Phys. Lett.* **50**, 1684 (1987).
- [87] M. Yokoyama, K.-I. Kashiro, und S.-I. Ohta, *J. Appl. Phys.* **60**, 3508 (1986).
- [88] T. Kobayashi, A. Sekiguchi, N. Akiyama, N. Hosokawa, und T. Asamaki, *J. Vac. Sci. Technol. A* **10**, 525 (1992).
- [89] S. Song, M. Yoon, und S. G. J. Mochrie, *Surf. Sci.* **334**, 153 (1995).
- [90] W. Digel und G. Kwiatkowski, editors, *Meyers Taschenlexikon*, Meyers Lexikonverlag, 1983.
- [91] A. S. Dakkouri, *Untersuchungen zur Rekonstruktion von und Adsorption organischer Moleküle auf Au(100)- und Au(111)-Elektronen mit Hilfe der in situ Rastertunnelmikroskopie*, Dissertation, Ulm, 1996.
- [92] M.-A. Schneeweiß, *In situ rastertunnelmikroskopische Studien zur anodischen Goldoxidation und zur Adsorption von Aminothiophenolen auf Au(111)*, Dissertation, Ulm, 1997.
- [93] G. A. Eckstein, *N. N.*, Dissertation, Nürnberg-Erlangen, vorraussichtlich 2000.
- [94] S. Maupai, *N. N.*, Dissertation, Nürnberg-Erlangen, vorraussichtlich 2000.
- [95] V. S. Sundaram, R. S. Alben, und W. D. Robertson, *Surf. Sci.* **46**, 653 (1974).
- [96] H. C. Potter und J. M. Blakely, *J. Vac. Sci. Technol.* **12**, 635 (1975).
- [97] S. F. Alvarado, M. Campagna, A. Fattah, und W. Uelhoff, *Z. Phys. B* **66**, 103 (1987).
- [98] H. Niehus und C. Achete, *Surf. Sci.* **289**, 19 (1993).
- [99] V. Ozolins, C. Wolverton, und A. Zunger, *Phys. Rev. B* **57**, 6427 (1998).
- [100] T. Massalski, *Binary alloy phase diagrams*, volume 1, Metals Park, Am. Soc. of Metals, 1986.
- [101] S. Schömann und E. Taglauer, *Surf. Rev. and Lett.* **3**, 1823 (1996).
- [102] T. M. Buck, G. H. Wheatley, und L. Marchut, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 43 (1983).
- [103] E. G. MacRae, T. M. Buck, R. A. Malic, und W. E. Wallace, *Surf. Sci.* **238**, L481 (1990).
- [104] H. Niehus, *Phys. Stat. Sol. (b)* **192**, 357 (1995).
- [105] G. A. Eckstein, S. Maupai, A. S. Dakkouri, M. Stratmann, J. H. Zeysing, und R. L. Johnson, submitted to *Appl. Surf. Sci.*, 2000.

- [106] G. A. Eckstein, S. Maupai, A. S. Dakkouri, M. Stratmann, M. Nielsen, M. M. Nielsen, R. Feidenhans'l, J. H. Zeysing, O. Bunk, und R. L. Johnson, Phys. Rev. B **60**, 8321 (1999).
- [107] S. Nakanishi, K. Kawamoto, N. Fukuoka, und K. Umezawa, Surf. Sci. **261**, 342 (1992).
- [108] Y. Asahara, H. Tokutaka, K. Nishimoni, N. Ishihara, N. Makino, J. Le Hericy, und J. P. Langeron, Appl. Surf. Sci. **33/34**, 107 (1988).
- [109] T. Koshikawa, Appl. Surf. Sci. **22/23** (1985).
- [110] R. L. Park und H. H. Madden, Surf. Sci. **11**, 188 (1968).
- [111] E. A. Wood, J. Appl. Phys. **35**, 1306 (1964).
- [112] D. J. Dingley und V. Randle, J. Mater. Sci. **27**, 4545 (1992).
- [113] S. Hasegawa, S. Ino, Y. Yamamoto, und H. Daimon, Jap. J. Appl. Phys. **24**, L387 (1985).
- [114] *Diercke Weltatlas*, Westermann Schulbuch GmbH, Braunschweig, 1986.

# Danksagung

Mit Abschluß dieser Arbeit ist auch ein Abschnitt meines Lebens - das Studium - beendet. An dieser Stelle möchte ich die Gelegenheit nutzen und mich bei all jenen bedanken, die mich in diesem Abschnitt begleitet, unterstützt und vorangebracht haben. Ich kann hier nicht alle namentlich nennen, auch wenn sie es verdient hätten.

Zuerst möchte ich mich bei meiner "Arbeitsgruppe" während des Studiums Ines Meinel, Jochen Dohrman, Oliver Bunk und dem später dazugestoßenen Kai Biedermann bedanken. In diesem Kreis habe ich erfahren, was Teamgeist bedeutet und wie jeder einzelne hiervon profitieren kann. Ohne die nette und entspannte Arbeitsatmosphäre in dieser Gruppe wäre meine Begeisterung für die Physik sicherlich nicht so stark geworden, wie sie es ist.

Prof. Robert L. Johnson nahm mich in seine Arbeitsgruppe auf und ermöglichte mir die Anfertigung meiner Diplomarbeit und dieser Dissertation. Sein hoher persönlicher Einsatz und sein Engagement insbesondere auch bei der Betreuung von Studenten sind vorbildlich. Hierfür möchte ich mich bedanken.

Zu Beginn einer experimentellen Arbeit steht man als Physiker den Geräten und auch der Physik des "Laboralltags" noch sehr hilflos gegenüber. Ich hatte das Glück, daß mich mit Dr. Lorenz Seehofer und (inzwischen Dr.) Gerald Falkenberg zwei wirkliche Experten mit der Materie vertraut gemacht haben. Für ihre Betreuung und die stets vorhandene Gesprächsbereitschaft bedanke ich mich.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Experimente wurden in Zusammenarbeit mit anderen durchgeführt. An den STM-Untersuchungen der reinen und adsorbatbedeckten Ge(103)- und Si(103)-Flächen war Gerald Falkenberg maßgeblich beteiligt. Die STM-Untersuchungen von Bi, Al und Ga auf Si(103) wurden zusammen mit Henning Klar durchgeführt. Die Auswertung der SXR-Daten dieser Systeme wurde von Oliver Bunk durchgeführt. Dank seiner Unterstützung konnte ich mit dem von ihm entwickelten Programm *fit* zur Analyse von SXR-Daten die Keating-Rechnungen durchführen. An den STM-Messungen an der reinen und Ga-bedeckten Si(115)-Fläche war Dirk-André Ehlers beteiligt. Die STM-Messungen der Cu<sub>3</sub>Au- und Au<sub>3</sub>Cu-Kristalle wurden in einer Kollaboration mit der Arbeitsgruppe von Prof. Stratmann von der Universität Nürnberg-Erlangen durchgeführt. Gesondert zu erwähnen sind hier Stefan Maupai und insbesondere Gerald Eckstein, der es sich nicht nehmen ließ, zu allen STM-Messungen persönlich nach Hamburg zu kommen. Hiermit möchte ich Euch allen für die freundschaftliche Zusammenarbeit danken.

Nicht unerwähnt bleiben kann die freundliche Unterstützung durch viele der Mitarbeiter des II. Instituts für Experimentalphysik. Der Verwaltung danke ich für die stets freundliche und nachsichtige Unterstützung bei dem Ausfüllen von Formularen

- ich weiß nicht, wie andere Menschen damit ohne Hilfe zurechtkommen können. Die feinmechanische Werkstatt unter Leitung von Herrn J. Weber hat sämtliche von mir benötigten Teile in hervorragender Qualität und Geschwindigkeit hergestellt. Frau G. von Appen möchte ich für die Herstellung der hochindizierten Ge- und Si-Proben danken.

Meinem Mitstreiter Reinhard Kosuch möchte ich für die stets freundschaftliche Zusammenarbeit danken. Obwohl seine eigene Arbeit ihn mehr als genug beschäftigt, war er stets hilfsbereit und die Zusammenarbeit bei den alltäglichen Problemen im Labor war ausgezeichnet. Unsere täglichen Diskussionen am Mittagstisch waren eine echte Bereicherung.

Für die "Qualitätskontrolle" dieser Arbeit haben sich Dirk-André Ehlers und Oliver Bunk zur Verfügung gestellt. Für ihre konstruktive Kritik danke ich den beiden.

Abschließend möchte ich meiner Mutter Marianne Zeysing für den Rückhalt danken, den ich sowohl in finanzieller als auch in persönlicher Hinsicht während meines gesamten Studiums erfahren habe.