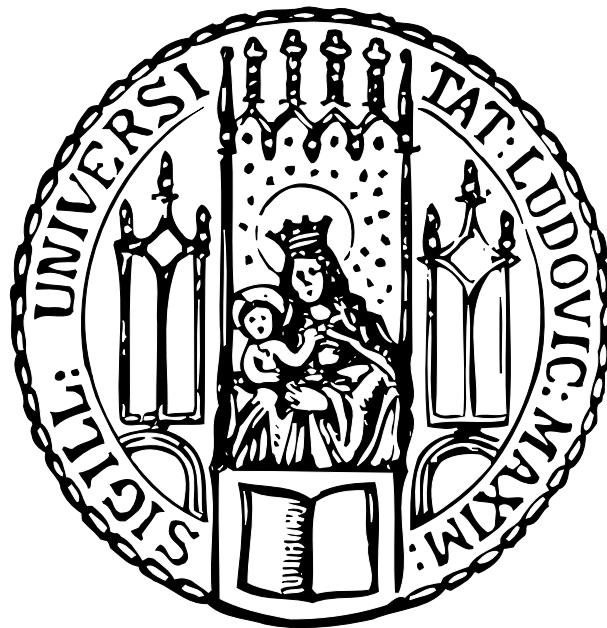


Struktur und Wachstum von Surfactants auf einer Ge(113)-Oberfläche

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades der Fakultät für
Geowissenschaften der Ludwig-Maximilians-Universität München



Vorgelegt von Alexander Hirnet aus Geretsried

Institut für Kristallographie und Angewandte Mineralogie der Universität München

München, den 19.03.2002

1. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Moritz
2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Heckl

Tag der mündlichen Prüfung: 08.07.2002

”Hat der Kristall eine ebene Grenzfläche, so hat sein Intensitätsbereich einen stachelartigen Auswuchs in der zu ihr senkrechten Richtung”

Max von Laue

Annalen der Physik 26 (5) (1936) 55

Zusammenfassung

Gegenstand dieser Dissertation sind Untersuchungen zum Wachstumsverhalten und der Struktur von Metalladsorbaten auf einer Ge(113)-Oberfläche. Sb und Bi sind mögliche Surfactants für die Epitaxie von Halbleiterschichten. Mit Augerelektronenspektroskopie (AES) konnte die Entwicklung der Adsorbatbedeckung in Abhängigkeit von der Aufdampfzeit beobachtet werden. Zeitgleich wurde die Entwicklung der Überstrukturen mit hochaufgelöster Beugung niederenergetischer Elektronen (SPA-LEED) dokumentiert. Mit einer dreidimensionalen Röntgenstrukturanalyse konnten die Adsorptionsgeometrien der c(2x2)-Sb/Ge(113)- und der p(2x2)-Bi/Ge(113)-Rekonstruktionen gelöst werden.

Antimon wächst bis zu einer Bedeckung von 0.75ML auf der Ge(113)-Oberfläche. Bei einem weiteren Antimonangebot verändert sich die Sb-Bedeckung nur noch geringfügig. Es konnte durch Rechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie gezeigt werden, daß in der 0.5ML-Rekonstruktion große Spannungen parallel zur $[3\bar{3}2]$ -Richtung verlaufen, welche sich durch den Einbau eines Sb-Zwischengitteratoms kompensieren lassen. Die Bindungslängen sind nach der Besetzung des Zwischengitterplatzes größtenteils relaxiert, die verbleibenden Spannungen in der Oberfläche resultieren aus den Abweichungen von den idealen Bindungswinkeln. Die Atompositionen des SXRD- und des DFT-Modells stimmen im Rahmen anderer vergleichender Untersuchungen sehr gut überein. Die c(2x2)-Sb/Ge(113)-Rekonstruktion wird dominiert durch das Bestreben alle offenen Bindungen abzusättigen und gleichzeitig die Oberflächenspannungen zu minimieren.

Die Strukturanalyse läßt Zweifel aufkommen, ob Antimon auf die Si- oder Ge(113)-Oberfläche als Surfactant wirkt. Wie in Kapitel 5.2.1 zusammengefaßt, adsorbiert Sb "auf" den (001)- und (111)-Oberflächen. Durch die Sb-Adsorption relaxieren die Si- und Ge-Atome etwas, aber das Substratgitter wird nicht verändert. Im Gegensatz dazu, werden durch die Adsorption von Sb auf der Si- und Ge(113)-Oberfläche Substratbindungen aufgebrochen und das Substratgitter verändert. Während des Wachstums von Halbleiter-epitaxieschichten, müssten sich die Sb-Atome aus den Zwischengitterpositionen wieder entfernen und die aufgebrochenen Substratbindungen wieder schließen. Die Untersuchungen des Wachstums von Ge und Si auf der Ge(113)-Oberfläche belegen diese Vermutung. Bei der Adsorption von Bi auf der Ge(113)-Oberfläche treten in Abhängigkeit von der Aufdampfzeit eine Reihe von Überstrukturen auf:

$(3 \times 1)/c(3 \times 1)_{ortho.} \rightarrow (1 \times 1)/c(1 \times 1)_{ortho.} \rightarrow (1 \times 5)/c(1 \times 5)_{ortho.} \rightarrow (1 \times 4)/p(1 \times 2)_{ortho.} \rightarrow (1 \times 3)/c(1 \times 6)_{ortho.} \rightarrow (1 \times 8)/p(1 \times 4)_{ortho.}$

Über Augermessungen konnten die dazugehörigen Bi-Bedeckungen abgeschätzt werden. Die Bi-Bedeckung steigt maximal bis zu der Sättigungsbdeckung von 0.8-0.9ML an. Nach dem Eintreten der $(1 \times 3)/c(1 \times 6)_{ortho.}$ -Überstruktur ändert sich die Bi-Bedeckung nur noch geringfügig. Energieabhängige Linienprofile liefern erste Hinweise auf eine Mikrofacettenbildung der Oberfläche. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt diese Vermutung. Durch die Adsorption von Bi werden (114)- und (111)-Mikrofacetten induziert. In dieser Mikrofacettenstruktur bildet Bi Dimere wie auf der (001)- und Trimere wie auf der (111)-Oberfläche. Ebenfalls werden die für die Ge(113)-Oberfläche typischen dreifach koordinierten Adsorbatplätze besetzt. Die offenen Bindungen auf der Oberfläche werden fast

vollständig abgesättigt. Eine ungesättigte Bindung pro $p(2 \times 2)$ -Einheitszelle bleibt auf der (111)-Mikrofacette erhalten.

Die Wachstumsexperimente belegen die aus dem Strukturmodell gewonnene Vermutung, daß die mikrofacettierte Bi/Ge(113)-Oberfläche nicht als Wachstumsfläche geeignet ist.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Abkürzungen	6
3	Theoretische Grundlagen	7
3.1	Surfactants	7
3.2	Kristallographie der Oberfläche	10
3.2.1	Ge(113)	10
3.2.2	Einheitszellen	11
3.2.3	Rekonstruktion von Ge(113)	12
3.3	Beugung an Kristallen	15
3.3.1	Kinematische Näherung	15
3.3.2	Beugung langsamer Elektronen	17
3.3.3	Röntgenbeugung an Oberflächen	23
3.3.4	Direkte Methoden in der Röntgenbeugung	28
3.3.4.1	Differenzsummenfunktion	28
3.3.4.2	Phasenbestimmung durch Umweganregung	29
3.4	Auger Elektronen Spektroskopie	37
3.4.1	Auger Prozess	37
3.4.2	Identifikation von Wachstumsmoden mit AES	40
4	Experimentelle Grundlagen	43
4.1	Aufbau der Meßapparaturen	43
4.1.1	UHV-Kammer	43
4.1.2	UHV SPALEED-Kammer	43
4.1.3	UHV Oberflächenröntgendiffraktometer	45
4.2	Präparation	53
4.2.1	Präparation an Luft	53
4.2.2	Präparation im Vakuum	53
5	Metalladsorption	54
5.1	Metalladsorbate auf Ge(113) und Si(113), eine Literaturübersicht	54
5.2	Sb/Ge(113) c(2x2)	60
5.2.1	Sb auf niedrig indizierten Ge- und Si-Oberflächenlabel	60
5.2.2	Präparation und LEED-Ergebnisse	66

5.2.3	Messung mit Röntgenbeugung	71
5.2.4	Strukturanalyse mit Röntgenbeugung	71
5.2.5	DFT-Rechnungen	81
5.2.6	Vergleich Röntgenanalyse mit DFT-Rechnungen	88
5.2.7	Zusammenfassung Sb/Ge(113)	91
5.3	Bi/Ge(113)	96
5.3.1	Bi auf niedrig indizierten Ge- und Si-Oberflächen	96
5.3.2	Präparation	101
5.3.3	Messung mit Röntgenbeugung	111
5.3.4	Strukturanalyse mit Röntgenbeugung	112
5.3.5	Zusammenfassung Bi/Ge(113)	124
6	Halbleiterwachstum	125
6.1	Wachstum von Halbleiterepitaxieschichten	125
6.2	Ge auf Ge(113)	125
6.3	Ge auf Ge(113) mit Surfactants	130
6.4	Si auf Ge(113) mit und ohne Surfactants	132
6.5	Zusammenfassung der Aufdampfexperimente	134

Kapitel 1

Einleitung

Seit 1971 der erste Mikroprozessor von Intel entwickelt wurde, haben auf Halbleiter basierende integrierte elektronische Schaltungen einen großen Umbruch im menschlichen Leben herbeigeführt. Integrierte Schaltungen, Mikrokontroller und Prozessoren steuern heute ein sehr breites Spektrum an Geräten, angefangen bei alltäglichen Geräten wie Toaster und Kaffeemaschinen, bis zu den schnellsten Supercomputern der Welt. Die Anforderungen an Prozessoren sind seit ihrer Einführung stetig gestiegen. Immer schnellere und leistungsfähigere Prozessoren werden für die Erschließung neuer Anwendungsgebiete benötigt. Die Leistungssteigerungen werden durch höhere Taktfrequenzen und durch die Integration von immer mehr Transistoren pro Prozessoreinheit erreicht. Erstaunlicherweise verdoppelt sich die Anzahl der Prozessoren seit 1971, dem Moore'schen Gesetz ¹ [Moo65] folgend, alle 18 Monate. Die steigende Taktfrequenz und die hohe Integrationsdichte wird bisher durch die Reduzierung der Transistorgröße erreicht. Bei den neuesten Prozessorgenerationen wird jetzt eine minimale Strukturgröße von $0.13\mu\text{m}$ erreicht. Die minimale erreichbare Strukturgröße wird aber in Zukunft durch quantenmechanische Effekte beschränkt sein. Eine weitere Reduzierung der Strukturgröße ist dann mit der heute verwendeten Digitallogik nicht mehr möglich. Deshalb werden intensiv alternative Wege und Methoden erforscht, um die Entwicklung der Halbleitertechnologie weiter voran zu treiben. Zukünftige Technologien sollten aber aus Kosten- und Kompatibilitätsgründen auf der bestehenden Siliziumtechnologie basieren.

Mögliche Alternativen wären elektronische Schaltungen auf Basis von Ge-Substraten zu verwenden. Die Ladungsträgerbeweglichkeit ist bei Germanium in etwa dreimal so hoch wie bei Silizium und erlaubt deshalb höhere Schaltgeschwindigkeiten der integrierten Bauelemente. Der große Nachteil der Germaniumtechnologie ist, daß das als Gateoxid verwendete Germaniumoxid wasserlöslich ist, weshalb das Material für nass-chemische Bearbeitungsschritte nicht geeignet ist. Um die physikalischen Eigenschaften von Germanium trotzdem nutzen zu können, wird versucht Germaniumfilme mittels Molekularstrahlepitaxie auf Siliziumwafer aufzubringen. Mit dieser Technik könnte man schnelle Ge-MOSFET's in konventionell gefertigte Siliziumschaltungen einbetten. Das Wachstum perfekt kristalliner Halbleiterschichten ist essentiell für diese Technik, nur mit perfekten Halbleiterschichten lassen sich elektronische Bauelemente realisieren. In der Heteroepita-

¹Gordon E. Moore, Mitbegründer von Intel Inc.

xie treten jedoch Probleme auf, wenn die Gitterkonstanten der beiden verwendeten Materialien zu verschieden sind. Aus der gegenüber dem Silizium um 4.2% größeren Gitterkonstante des Germaniums resultiert deshalb auch das Stranski-Krastanov-Wachstum des Germaniumfilms. Die ersten Germaniumlagen wachsen noch glatt auf, danach rauht der Germaniumfilm sehr stark auf. Durch zusätzliches Aufdampfen von einer geringen Menge von Fremdatomen ($\Theta_{\text{Surfactant}} \leq 1\text{ML}$), den sogenannten Surfactants, ist es möglich das Wachstumsverhalten des Epitaxiefilms entscheidend zu ändern. Im Fall der Ge-Filme auf einem Si(001)- oder Si(111)-Substrat hat sich Antimon als guter Surfactant erwiesen. Durch die Zugabe von Sb wächst jetzt ein glatter und relaxierter Ge-Film auf der Si-Oberfläche. Eine Forschergruppe aus Hannover [Rei99, Ct99] ist es kürzlich gelungen einen p-Kanal Ge-MOSFET auf einem Si-Substrat zu realisieren (Abb. 1.1). Die Ladungsträgergeschwindigkeit dieses Ge-MOSFET's übertraf auf Anhieb die eines Si-MOSFET's um das Doppelte.

Es ist wichtig zu bemerken, daß die Surfactants nicht in den Epitaxiefilm eingebaut werden. Sie "schwimmen" während des Wachstumsvorgangs sozusagen auf der Oberfläche, das heißt, ein Ge-Atom, welches auf die Oberfläche trifft, wird durch einen Platzwechselvorgang mit einem Sb-Atom in die Oberfläche eingebaut. Es werden zur Zeit große Anstrengungen mit experimentellen und theoretischen Methoden unternommen, um zu verstehen ob und wie ein Fremdatom als Surfactant wirkt. Der Schlüssel für die Analyse dieser Vorgänge ist die Adsorptionsgeometrie der Surfactants. Ausgehend von der Struktur der Oberfläche können z.B. *ab-initio*-Rechnungen [Sch98, Jia99, Ko99] durchgeführt werden. Diese Rechnungen erlauben einen mikroskopischen Einblick in die Adsorptions- und Platzwechselvorgänge auf der Oberfläche. Unter Umständen ist es auch möglich, direkt aus der Adsorptionsgeometrie des Surfactant Rückschlüsse zu ziehen, ob er das Wachstum von Halbleiterschichten positiv beeinflussen kann oder nicht.

Zusätzlich besteht auch die Möglichkeit durch Verwendung von alternativen Substratorientierungen die Entwicklung voranzutreiben. Standardmäßig werden heute Substrate mit (111)- und (001)-Orientierung verwendet, wobei es nur auf der Si(001)-Oberfläche möglich ist gute Gateoxide herzustellen. In den letzten Jahren werden immer mehr auch hoch indizierte Oberflächen untersucht. Die (113)-Oberfläche hat sich dabei als äußerst stabil gezeigt [Dab95, Eag93, Gib85]. Als enormer Vorteil erweist sich auch, daß auf der Si(113)-Oberfläche ultradünne Oxidfilme epitaktisch wachsen [Müs01]. (113)-Facetten die bei der Heteroepitaxie von Ge auf Si auftreten deuten darauf hin, daß diese Orientierung auch als Wachstumsfläche für Heterostrukturen dienen könnte. Die (113)-Oberfläche steht somit als Alternative zu den etablierten (111)- und (001)-Oberflächen zu Diskussion.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde deshalb die Adsorption von Antimon und Wismut als mögliche Surfactants auf einer Germanium (113)-Oberfläche untersucht. Der Adsorptionsvorgang und die Oberflächenstruktur dieser Systeme wurden mit Oberflächenröntgenbeugung (SXR), Beugung langsamer Elektronen (LEED, SPA-LEED) und Augerelektronenspektroskopie (AES) untersucht.

Erster Germanium-Transistor auf Silizium-Chip

Fortschreitende Miniaturisierung und immer höhere Taktgeschwindigkeiten treiben das Design von Chips an physikalische Grenzen. Schichten aus Siliziumdioxid beispielsweise verlieren unterhalb einer bestimmten Dicke ihre Isolator-Eigenschaften; 'parasitäre' konstruktionsbedingte Übergangswiderstände und Kapazitäten begrenzen die Schaltgeschwindigkeit.

Professor Karl Hofmann vom Institut für Halbleitertechnologie und sein Kollege Professor Michael Horn-von Hoegen vom Institut für Festkörperphysik an der Universität Hannover haben einen möglichen Ausweg gefunden: Die von ihnen erzeugten Germanium-Silizium-Heterostrukturen ermöglichen den Aufbau zwei- bis dreifach schnellerer und kleinerer Transistoren in herkömmlicher Silizium-Technologie.

Die Ladungsträgerbeweglichkeit von Elektronen und Löchern in Germanium ist etwa dreimal so hoch wie in Silizium. Dass dieser Halbleiter, aus dem die ersten elektronischen

Bauelemente gefertigt wurden, vom Silizium verdrängt wurde, hat chemische Gründe. Weil Germaniumoxid wasserlöslich ist, lässt es sich in Herstellungsprozessen mit nass-chemischen Schritten nicht verwenden.

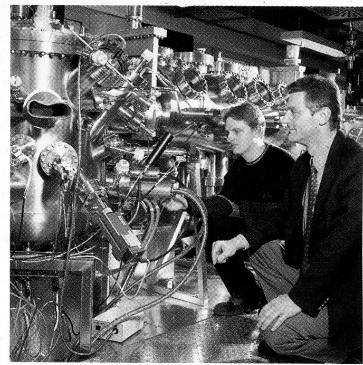
Um die Vorteile der elektronischen Eigenschaften von Germanium in der CMOS-Fertigungstechnik nutzen zu können, wollten die Wissenschaftler das Germanium mittels Molekularstrahlepitaxie (MBE) in den Silizium-Wafer einbetten. Dabei 'kondensiert' ein Germanium-Molekülstrahl auf der beheizten Silizium-Substratoberfläche. Der Molekülstrahl wird durch Verdampfen des hochreinen Ausgangsmaterials in einer Ofenzelle erzeugt. Um bei dem langsamen Schichtwachstum den Einbau von Verunreinigungen aus dem Epitaxiereaktor zu vermeiden, findet der Prozess im Ultrahochvakuum bei einem Druck von typischerweise 10^{-10} bis 10^{-11} mbar statt.

Die Herstellung von Germanium-Silizium-Heterostrukturen scheiterte bislang jedoch an der

unterschiedlichen Größe der beiden Kristallgitter. Da Germanium ein um vier Prozent größeres Kristallgitter aus Silizium besitzt, wächst es nicht als glatte, geschlossene Schicht auf. Wegen der Verspannungen zwischen den Kristallgittern reißt die Germanium-Schicht auf; es bilden sich Germanium-Inseln. Die zahlreichen Kristalldefekte in einer solchen Schicht bremsen die Ladungsträger nahezu völlig aus.

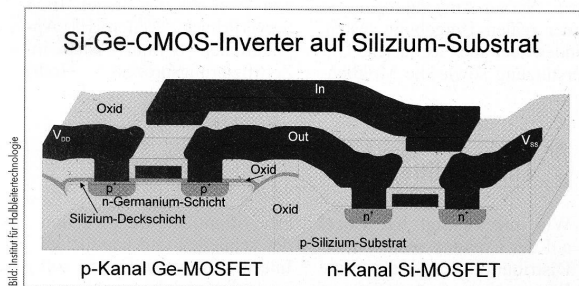
Eine einzelne Lage aus Antimon-Atomen, die auf der Germanium-Schicht aufschwimmt, kann diese Inselbildung verhindern – ein Effekt, der schon seit einigen Jahren bekannt ist. Allerdings hat auch diese Methode einen fundamentalen Nachteil: Das Antimon wird beim Wachsen in hoher Konzentration in die Germanium-Schicht eingebaut, wodurch die elektrischen Eigenschaften dieser Schicht für mikroelektronische Bauelemente wieder nahezu unbrauchbar werden. 'Durch Zufall' entdeckten die Forscher jedoch, dass sich bei einer höheren Prozesstemperatur bis zu 1000-mal weniger Antimon in die Germanium-Schicht einlagerte.

Die Leistungsdaten der weltweit ersten Prototypen von Germanium-MOSFET-Transistoren auf Silizium-Trägern, die die Wissenschaftler auf einer MBE-Anlage am Laboratorium für Informationstechnologie herstellten, stimmen optimistisch. Die Ladungsträgergeschwindigkeit



Professor Karl Hofmann und Mitarbeiter Niels Hoffman vom Institut für Halbleitertechnologie der Universität Hannover an der Molekularstrahl-Epitaxie-Anlage, mit der der Germanium-Transistor angefertigt wurde

keit übertrifft die von Silizium-MOSFETS um das Doppelte. N-MOSFETS sollten noch einmal doppelt so schnell sein. 'Das ist nicht der schnellste Transistor der Welt', erklärt Professor Hofmann, 'aber da ist eine Menge Potenzial drin'. Konventionell gefertigte Silizium-Chips könnten so mit kleinen Zonen besonders schneller Schaltelemente ausgerüstet werden. Gegenüber den gebräuchlichen Galliumarsenid-Chips wären diese Bauelemente wesentlich günstiger in der Fertigung. Für die nähere Zukunft wollen die Wissenschaftler sowohl die Prozesse als auch das Layout ihrer Prototypen optimieren: 'Unser Ziel ist es, auch einen Frequenzrekord zu demonstrieren', verrät Hofmann. 'Die Leute merken erst, dass Sie was Spannendes machen, wenn Sie einen Rekord aufstellen.' (wst)



Schemazeichnung einer Silizium-Germanium-Inverterschaltung: Die N-Wanne des linken Transistors besteht aus Germanium. In einer reinen Silizium-Ausführung wäre dieser Transistor doppelt so breit.

Abbildung 1.1: Artikel Ct-Computermagazin [Ct99], mit freundlicher Genehmigung des Verlag Heinz Heise

Kapitel 2

Abkürzungen

Im weiteren Text werden folgende Abkürzungen verwendet.

AES	= Auger E lectron S pectroscopy
ARUPS	= Angle R esolved U PS
Bi	= Wismut
CTR	= Crystal T runcation R od
DESY	= Deutsches E lektronen S ynchrotron
DFT	= Dichte F unktional T heorie
eV	= elektronen V olt
Ge	= Germanium
HASYLAB	= Hamburger S ynchrotronstrahlungs L abor
IMFP	= Inelastic M ean F ree P ath
LDA	= Local D ensity A pproximation
LEED	= Low E nergy E lectron D iffraktion
ML	= M onolayer
PES	= Photo E lectron S pectroscopy
PEH	= Photo E lectron H olography
QKLEED	= Quasikinematisches LEED
RT	= R aumtemperatur
Sb	= Antimon
SEXAFS	= Surface E xtended X -ray A bsorption F ine S tructure
SEM	= Scanning E lectron M icroscope
Si	= Silizium
SPALEED	= Spot P rofile A nalysis LEED
STM	= Scanning T unnling M icroscope
Surfactant	= Surface A ctive S pecies
SXRD	= Surface X -Ray D iffraction
UHV	= U ltrahochvakuum
UPS	= Ultraviolett P hotoelectron S pectroscopy
XPD	= X-Ray P hotoelectron D iffraction
XPS	= X-Ray P hotoelectron S pectroscopy
XSW	= X-Ray S tanding W aves

Kapitel 3

Theoretische Grundlagen

3.1 Surfactants

Wie in der Einleitung erwähnt, ist die Qualität der epitaktischen Halbleiterfilme entscheidend für die Güte des späteren elektrischen Bauelements. Das grundlegende Problem besteht darin, den Wachstumsprozeß und alle dafür relevanten Parameter in geeigneterweise zu kontrollieren. Die Parameter sind spezifisch für ein Adsorbat-Substratsystem und die kristallographische Orientierung der Substratoberfläche. Dadurch sind physikalische Eigenschaften wie die Gitterfehlpassung, Oberflächenenergien des Adsorbats und des Substrats, aber auch Aktivierungsenergien für Diffusions- oder Platzwechselprozesse festgelegt. Zusätzlich spielt die Kristalltemperatur und die Aufdampftrate eine wichtige Rolle. Ein einfaches Modell für epitaktische System läßt sich durch die Betrachtung der freien Oberflächen- und Grenzflächenenergien erreichen:

$$\begin{aligned} \Delta\sigma &= \sigma_{ad} + \sigma_{inter} - \sigma_{sub} & (3.1) \\ \sigma_{ad} &: \text{freie Oberflächenenergie des Adsorbats} \\ \sigma_{inter} &: \text{Grenzflächenenergie} \\ \sigma_{sub} &: \text{freie Oberflächenenergie des Substrats} \end{aligned}$$

Unbedeckte Bereiche des Substrats tragen mit σ_{sub} zur freien Oberflächenenergie bei, die mit dem Adsorbat bedeckten Bereiche mit $\sigma_{ad} + \sigma_{inter}$. $\Delta\sigma$ drückt somit die Änderung der freien Oberflächenenergie des Systems durch die Bedeckung mit einem Adsorbat aus. Für $\Delta\sigma < 0$ sind mit dem Adsorbat bedeckte Bereiche energetisch günstiger als unbedeckte, das Adsorbat wird deshalb die Substratoberfläche benetzen. Dies ist die Voraussetzung für das perfekte Lagenwachstum (Frank-Van der Merwe Modus, Abb. 3.1.c). Im anderen Fall ($\Delta\sigma > 0$) ist die unbedeckte Substratoberfläche energetisch günstiger. Das Adsorbat wird die Substratoberfläche nicht benetzen, sondern Inseln bilden (Volmer-Weber Modus, Abb. 3.1.a), um den Anteil der mit dem Adsorbat bedeckten Oberfläche möglichst klein zu halten. In der Heteroepitaxie kommt noch ein weiterer Aspekt hinzu, der durch die Gitterfehlpassung von Adsorbat und Substrat verspannte Adsorbatfilm erhöht die Energie des Gesamtsystems durch die gespeicherte elastische Energie $\sigma_{elas.}$. Die Gitterfehlpassung ist ausschlaggebend warum z.B. Ge auf Si die ersten Lagen glatt aufwächst und dann, wenn die Gitterverspannung zu groß ist, Inseln bildet (Stranski-Krastanov Modus,

Abb. 3.1.b), d) und f)).

Einen Ausweg um die ungewünschten Wachstumsmodi zu verhindern, kann die Voradsorption von Surfactants sein. Die Adsorption von Sb auf den Si-Oberflächen ändert komplett das Wachstumsverhalten des Ge-Films [Hor91]. Während beim Wachstum von Ge auf der reinen Si-Oberfläche der Ge-Film stark aufraucht (Abb. 3.1.f), ist es möglich mit der Voradsorption von Sb glatte, relaxierte Ge-Filme herzustellen (Abb. 3.1.e). Antimon ändert dabei nicht die Gitterfehlpassung, sondern bewirkt den Abbau der Spannungen durch die Bildung von regelmäßigen Versetzungen.

Neben der Oberflächenenergie wird auch die Kinetik an der Oberfläche durch die Surfactants verändert. Voigtländer et al. [Voi95] beobachteten in ihren STM-Messungen, daß die Inseldichte beim homoepitaktischen Wachstum durch die Voradsorption von Arsen auf der Si(111)-Oberfläche stark zunahm. Die Autoren interpretieren, daß die Zunahme der Inseldichte auf eine reduzierte Diffusionslänge der Adsorbantatome (Si) zurückzuführen ist. Ausgehend von der experimentell bestimmten Adsorptionsgeometrie der (1x1) As/Si(111)-Oberfläche berechneten Schroeder et al. [Sch98] mit *ab-initio*-Methoden die Diffusions- und Austauschbarrieren für ein Si-Adsorbantatom. Die reduzierte Diffusionslänge wird nicht durch eine erhöhte Diffusionsbarriere für das Si-Adsorbantatom erklärt. Die Wahrscheinlichkeit für einen Austauschprozeß ($\text{Si} \longleftrightarrow \text{As}$) ist ähnlich groß wie für einen Diffusionsprozeß, das bedeutet ein Si-Atom, welches über die mit Arsen bedeckte Si-Oberfläche diffundiert, wird einen weiteren Diffusionsschritt mit derselben Wahrscheinlichkeit vollziehen, wie es mit einem darunterliegenden As-Atom den Platz tauscht und in die Oberfläche eingebaut wird. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein eingebautes Si-Atom wieder "herausspringt", ist durch den Energiegewinn beim Einbau (0.8eV) sehr klein.

Um realistische Modelle mit den *ab-initio*-Methoden zu erhalten, ist es nötig, die Struktur der Adsorbatsysteme über experimentelle Methoden zu bestimmen. Für das Verständnis des heteroepitaktischen Wachstums (z.B. Ge auf Sb/Si) ist deshalb die Struktur der mit Sb belegten Si-Oberfläche und auch die Struktur der mit Sb belegten Ge-Oberfläche interessant.

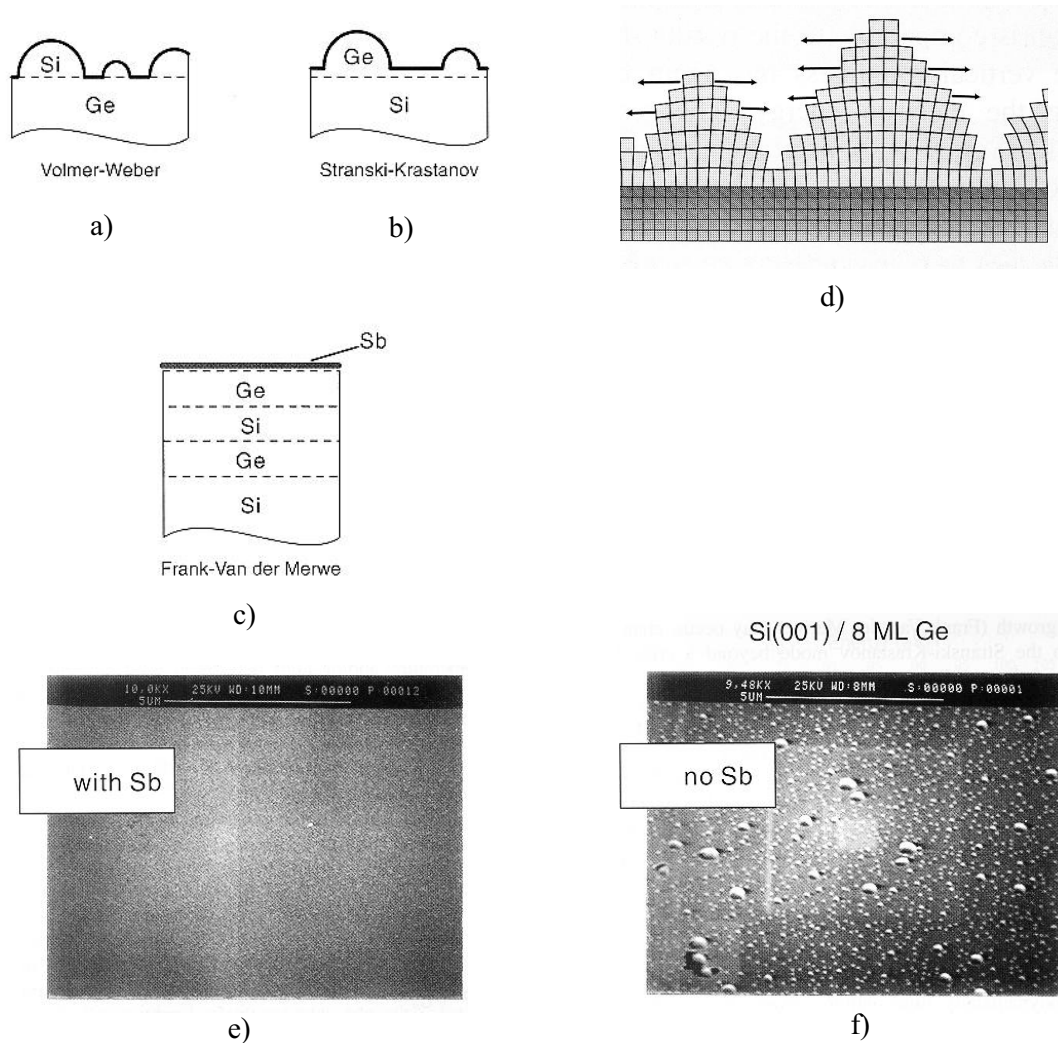


Abbildung 3.1: Beispiele für verschiedene Wachstumsmodi. a) Inselwachstum/Vomer-Weber Modus, b) Stranski-Krastanov Modus, c) Lagenwachstum/Frank-Van der Merwe Modus, d) und f) Stranski-Krastanov Modus am Beispiel der Ge Epitaxie auf der reinen Si(001)-Oberfläche, e) Frank-Van der Merwe Modus am Beispiel der Ge Epitaxie auf der mit einem Surfactant (hier Sb) vorbelegten Si(001)-Oberfläche. e) und f) SEM-Bilder [Hor99]

3.2 Kristallographie der Oberfläche

3.2.1 Ge(113)

Germanium kristallisiert wie Silizium in der Diamantstruktur. Die Diamantstruktur läßt sich durch zwei kubisch flächenzentrierte Untergitter darstellen, die um ein Viertel der Raumdiagonale entlang der $[111]$ -Richtung versetzt sind.

Die (111) - und die (001) -Oberflächen sind die stabilsten und gleichzeitig am häufigsten untersuchten Ge- bzw. Si-Oberflächen. In der unrekonstruierten (111) -Oberfläche sind die obersten Atome mit drei darunterliegenden Atomen gebunden, es verbleibt somit eine freie Bindung pro (1×1) -Einheitszelle. Im Gegensatz dazu, besitzen die obersten Atome der (001) -Oberfläche zwei freie und zwei gesättigte Bindungen. Die Rekonstruktionen dieser beiden Oberflächen werden durch die Reduktion der ungesättigten Bindungen bestimmt [Sri97].

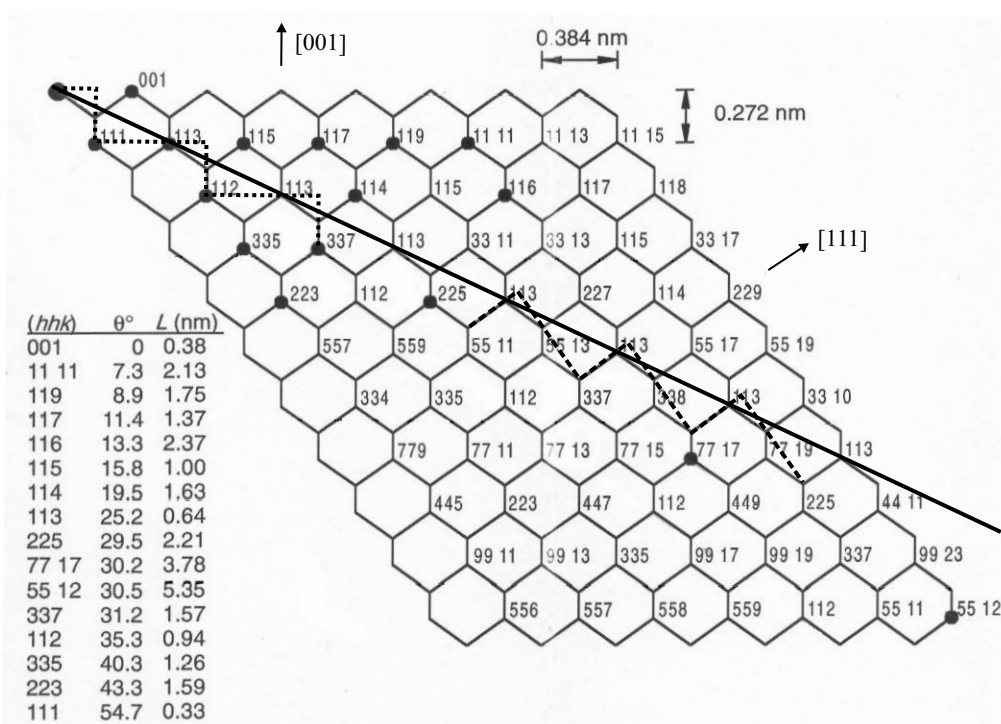


Abbildung 3.2: Seitenansicht der Diamantstruktur zwischen der (001) - und der (111) -Fläche. Der Schnitt durch das Gitter zeigt die Projektion der Atome in $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Die (113) -Oberfläche ist mit einer schwarzen Linie gekennzeichnet. Sie kann als stark gestufte (001) - bzw. (111) -Oberfläche betrachtet werden ((001) -Stufen gepunktet, (111) -Stufen gestrichelt).

Ebenfalls sehr stabil ist die (113) -Oberfläche, ihre Oberflächenenergie ist nur geringfügig höher als die der (001) -Oberfläche [Dab95, Eag93, Gib85]. Beim Wachstum von Ge auf Si(001) u. Si(111) wurden Facetten mit (113) -Orientierung beobachtet. Dies deutet darauf hin, daß die (113) -Fläche evtl. Bedeutung als Wachstumsfläche für die Halbleiterepitaxie erlangen könnte. Zusätzlich erweist sich das Fehlen von Rotationsdomänen für das Wachs-

tum von Halbleiterschichten als Vorteil.

Die Ge- bzw. Si(113)-Oberfläche läßt sich als gestufte (001)- bzw. (111)-Oberfläche mit einer sehr hohen Stufendichte beschreiben (Abb. 3.2). Sie ist 25.2° gegen die (001)-Fläche in Richtung der (111)-Fläche geneigt. Hoch indizierte Oberflächen mit einem Winkel $\Theta < 25.2^\circ$ werden oft als stark gestufte (001)-Oberflächen betrachtet. Dem gegenüber können Oberflächen mit $\Theta > 25.2^\circ$ als gestufte (111)-Oberflächen dargestellt werden. Die Terrassen der (113)-Oberfläche sind in der gestuften Richtung extrem kurz und bestehen aus nur einem Oberflächenatom. Die unrekonstruierte (113)-Oberfläche ist deshalb zu gleichen Teilen aus (001)- und (111)-artigen Oberflächenatomen mit zwei bzw. einer ungesättigten Bindung aufgebaut (Abb. 3.3). Aus dieser Anordnung der Oberflächenatome ergibt sich für die unrekonstruierte Oberfläche ein dreifach koordinierter Adsorptionsplatz, welcher im weiteren Verlauf dieser Arbeit als Adsorbatplatz bezeichnet wird (in Abb. 3.3 mit einem A gekennzeichnet). Besetzt ein Adsorbatatom einen der (111)- oder (001)-artigen Gitterplätze, werden diese Positionen als Substitutionsplätze bezeichnet (in Abb. 3.3 mit einem S gekennzeichnet).

3.2.2 Einheitszellen

Parallel zu der Ebene, die durch die Einheitsvektoren b_0 und c_0 aufgespannt wird, verlaufen je eine Spiegelebene (m) und eine Gleitspiegelebene (g) (Abb. 3.3.b). Die Sym-

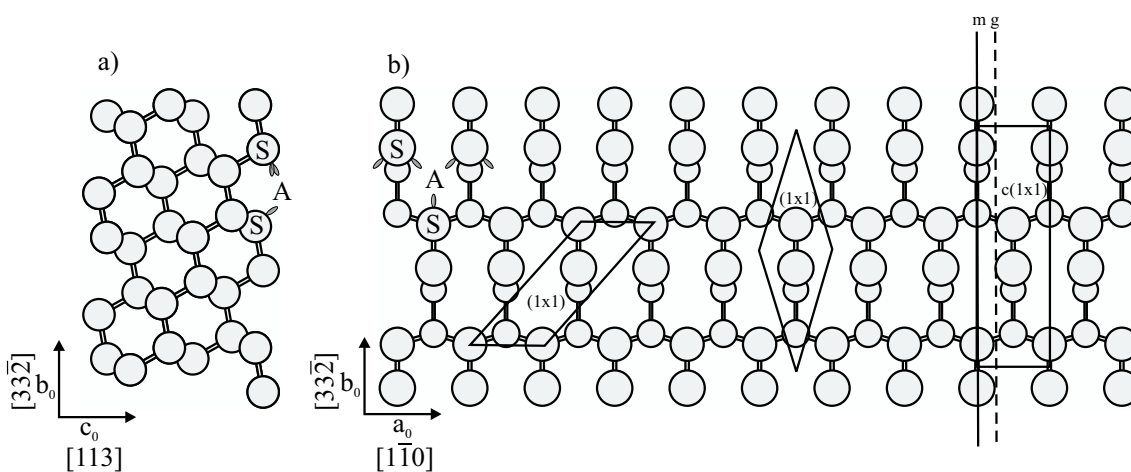


Abbildung 3.3: a) Seitenansicht in $[1\bar{1}0]$ -Richtung. b) Abbildung der obersten beiden Atomlagen der (113)-Germaniumoberfläche. Die Oberfläche besteht aus Atomen mit einem bzw. zwei ungesättigten Bindungen. Diese sogenannten Dangling Bonds sind repräsentativ für drei Atome eingezeichnet.

metrie der Oberfläche wird durch die Ebene Gruppe \mathbf{cm} beschrieben. Die International Tables of Crystallography [Int92] geben als kristallographisch korrekte Einheitszelle für diese Oberfläche eine zentrierte orthogonale Einheitszelle vor ($c(1x1)$). In den Veröffentlichungen werden aber in der Regel primitive Einheitszellen verwendet. Die in Abbildung 3.3.b gezeichnete schiefwinklige Einheitszelle wird wegen der einfacheren Indizierung der Rekonstruktion der reinen Ge- bzw. Si(113)-Oberfläche ($(3x1)$ und $(3x2)$) (Abb. 3.5 und

Abb. 3.4.a) verwendet. Die korrekte rautenförmige primitive Einheitszelle findet dagegen selten Verwendung. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit beziehen sich alle Bezeichnungen für Überstrukturen etc., soweit nicht anders gekennzeichnet, auf die orthogonale Einheitszelle¹.

Die Wahl der orthogonalen Einheitszelle führt manchmal zu ungewöhnlichen Indizierungen der Überstrukturen. Die volumenterminierte Oberfläche wird durch die $c(1 \times 1)$ -Einheitszelle ((1×1) schiefwinklig) beschrieben (Abb. 3.4.b). Wird jedoch die Gleitspielebene z.B. durch Adsorption oder eine Rekonstruktion ausgelöscht, erhält man in der schiefwinkligen Aufstellung eine (1×2) -Überstruktur, während sich mit der orthogonalen Einheitszelle eine $p(1 \times 1)$ -Überstruktur ergibt (Abb. 3.4.c). Die Bezeichnung "p(1x1)-Überstruktur" ist etwas irreführend, aber korrekt. Antimon adsorbiert auf der Ge(113)-Oberfläche mit einer solchen p(1x1)-Überstruktur (Kap. 5.2.2).

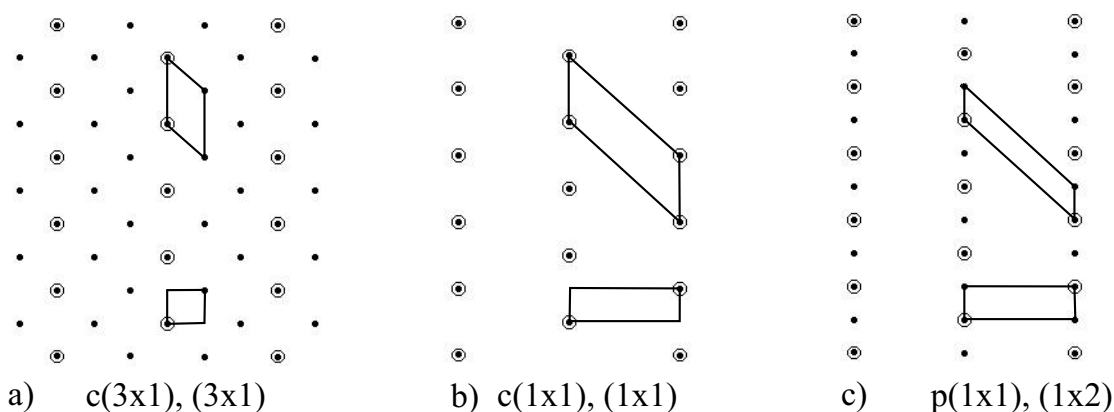


Abbildung 3.4: Abbildung des reziproken Gitters der (113)-Oberfläche für eine a) $c(3 \times 1)$ - b) $c(1 \times 1)$ - c) $p(1 \times 1)$ -Rekonstruktion. In der Zeichnung sind sowohl die orthogonalen als auch die schiefwinkligen Einheitszellen eingezeichnet.

3.2.3 Rekonstruktion von Ge(113)

Die volumenterminierte Ge(113)-Oberfläche kann, wie in den vorhergehenden Kapiteln beschrieben, als Abfolge von (111)-Terrassen und (001)-artigen Stufen betrachtet werden. Aufgrund der großen Zahl an ungesättigten freien Bindungen ist die unrekonstruierte Oberfläche jedoch nicht stabil. Stattdessen zeigt die Ge(113)-Fläche eine $p(3 \times 1)$ -Überstruktur, die durch Kombination verschiedener Methoden weitgehend geklärt werden konnte (Abb. 3.5). *Ab-initio* DFT-Rechnungen sagten eine Adatom-Dimer-Rekonstruktion voraus, mit der die freien Bindungen der Ge-Atome effektiv abgesättigt werden können [Dab95]. Auf der rekonstruierten (3×2) -Oberfläche bilden die beiden in Abb. 3.5 mit 1 gekennzeichneten Atome einen Dimer. Weiterhin befindet sich in der Überstruktur ein Atom (Nr. 2), das in der Literatur als Adatom bezeichnet wird und zu Atom 7 bindet. Diese Adatom-Dimer-Struktur bildet ein sehr gut geordnetes $c(3 \times 1)$ -Übergitter, das im LEED-Bild zu scharfen $c(3 \times 1)$ -Reflexen führt. Ein zusätzliches Strukturelement ist durch ein

¹Länge der Einheitsvektoren: $|a_0| = 4.00 \text{ \AA}$, $|b_0| = 13.26 \text{ \AA}$, $|c_0| = 18.76 \text{ \AA}$

Zwischengitteratom unterhalb des Dimers gegeben. Eine Untersuchung mit SPA-LEED [Igl99] zeigte, daß die Zwischengitteratome eine stark fehlgeordnete $p(3 \times 1)$ -Struktur bilden, die mit schwachen und verbreiterten $p(3 \times 1)$ -LEED-Reflexen einhergeht.

Dieses Modell konnte durch eine Strukturanalyse mit Oberflächenröntgenbeugung von Vogler et al. [Vog98] erstmals experimentell bestätigt werden. In dieser Studie konnte auch nachgewiesen werden, daß sich in ungefähr ein Zwischengitteratom in jeder $p(3 \times 1)$ -Zelle befindet. Über die Ordnung der Zwischengitteratome konnten jedoch keine Angaben gemacht werden, da die stark verbreiterten $p(3 \times 1)$ -Reflexe nicht vermessen wurden. Neue Erkenntnisse über die Ordnung der Zwischengitteratome ergab eine Untersuchung mit STM in Kombination mit Dichtefunktionalrechnungen von Laracuente et al. [Lar98]. Demnach besteht die Ge(113)-Oberfläche aus einer Mischung von verschiedenen Domänen, die energetisch fast entartet sind, nämlich $p(3 \times 1)$ -Domänen mit einem Zwischengitteratom pro Zelle und $c(3 \times 1)$ -Domänen mit zwei Zwischengitteratome pro Zelle. Zusätzlich sind die $p(3 \times 1)$ -Domänen durch eine große Anzahl an harten Antiphasendomänengrenzen getrennt, die ebenfalls eine erhöhte lokale Dichte an Zwischengitteratomen aufweisen [Igl99]. Warum die Ge(113)-Oberfläche durch die Zwischengitteratome stabilisiert wird, ist bislang noch in Diskussion. Zunächst wurde angenommen, daß durch die Zwischengitteratome in der $[3\bar{3}2]$ -Richtung Spannungen abgebaut werden [Dab98]. Die Dichtefunktionalrechnungen in Ref. [Lar98] konnten dieses aber nicht bestätigen, und es wurde angenommen, daß die Zwischengitteratome durch andere, möglicherweise elektronische Effekte stabilisiert werden.

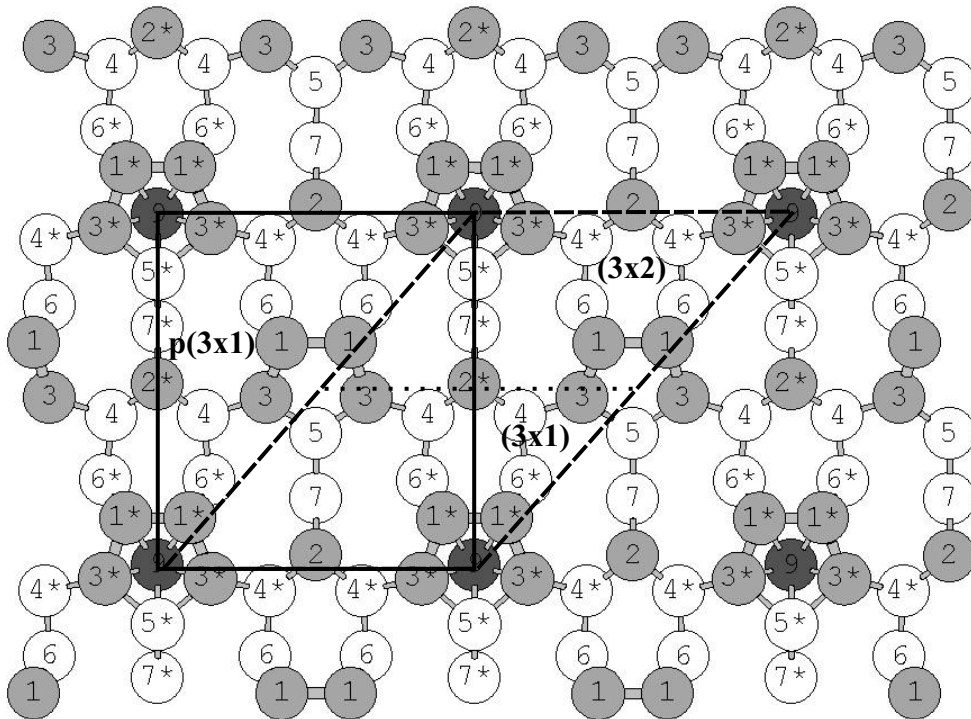


Abbildung 3.5: Abbildung der $p(3 \times 1)$ -Rekonstruktion der reinen $\text{Ge}(113)$ -Oberfläche. Die orthogonale $p(3 \times 1)/c(3 \times 1)$ -Einheitszelle ist mit einer durchgezogenen Linie gezeichnet worden. Der Unterschied zwischen den beiden Überstrukturen besteht darin, daß bei der $c(3 \times 1)$ -Überstruktur der Platz unter dem Dimer (in der Mitte der Einheitszelle) mit einem weiteren Interstitialatom besetzt ist. Die in der Literatur verwendeten schiefwinkligen Einheitszellen (3×2) und (3×1) sind zum besseren Verständnis zusätzlich gestrichelt eingezeichnet.

3.3 Beugung an Kristallen

3.3.1 Kinematische Näherung

Im Folgenden werden die grundlegenden Formeln der Beugungstheorie und ihre Anwendung auf die Oberflächenkristallographie übersichtshalber erklärt. Für weitergehende Informationen wird der Leser auf die Standardliteratur verwiesen: LEED: [Hov86], SXR: [Rob94], SPA-LEED: [Hor99]. Die kinematische Näherung wird für die Herleitung der Beugungstheorie herangezogen. In der kinematischen Näherung wird angenommen, daß nur Einfachstreuereignisse stattfinden. Es wird auch zusätzlich postuliert, daß die Intensität des einfallenden Strahls im Kristall für alle Streuzentren konstant ist. Diese Näherungen sind aber nicht immer gültig. In der Röntgenbeugung können diese Forderungen für kleine Kristalle befriedigt werden. In der Regel trifft das auch auf Mosaikkristalle zu. Für perfekte Kristalle, wie Germanium- und Silizium-Einkristalle muß allerdings die dynamische Streutheorie in die Rechnungen einbezogen werden. In der Oberflächenröntgenbeugung mißt man nur Intensitäten zwischen den Braggreflexen, die aus einem schmalen oberflächennahen Bereich resultieren. Die Braggreflexe werden nicht verwendet. Deshalb kann weiterhin die kinematische Näherung verwendet werden. Im Fall der Elektronenbeugung müssen, um die totale Intensität einer gestreuten Welle zu berechnen, generell dynamische Rechnungen durchgeführt werden. Wie in Kapitel 3.3.2 gezeigt wird, läßt sich aber das Reflexprofil innerhalb einer Brillouinzone auch im Fall der Elektronenbeugung sehr gut mit der kinematischen Näherung beschreiben.

Ausgehend von der kinematischen Beugungstheorie berechnet sich die Amplitude einer Welle die vom Einfallswellenvektor \vec{k}_i durch den Kristall zum ausfallenden Wellenvektor \vec{k}_f gestreut worden ist, durch Summation über die Strukturformfaktoren der einzelnen Oberflächeneinheitenzellen.

$$A(\vec{q}, \vec{k}_i) = \sum_n F(n, \vec{q}, \vec{k}_i) e^{i\vec{q}\vec{r}(n)}: \text{Amplitude der gestreuten Welle} \quad (3.2)$$

$$\vec{q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f: \text{Beugungsvektor} \quad (3.3)$$

$$\vec{r}(n) : \text{Ortsvektor der } n\text{-ten Oberflächeneinheitszelle}$$

$$F(n, \vec{q}, \vec{k}_i) : \text{Strukturformfaktor einer Oberflächeneinheitszelle}$$

Wie in Gleichung (3.2) zu sehen ist, werden in den Strukturformfaktoren die Anordnung und Streueigenschaften der Atome innerhalb einer Oberflächeneinheitszelle (Abb. 3.6) berücksichtigt.

$$F(n, \vec{q}, \vec{k}_i) = \sum_m f(m, \vec{q}, \vec{k}_i) e^{i\vec{q}\vec{R}(m)}: \text{Strukturformfaktor} \quad (3.4)$$

$$\vec{R}(m) : \text{Ortsvektor des } m\text{-ten Atoms innerhalb der Einheitszelle}$$

$$f(m, \vec{q}, \vec{k}_i) : \text{atomare Streuamplitude}$$

Als atomare Streuamplituden werden in der Röntgenbeugung Atomformfaktoren verwendet. In der Profilanalyse für eine eindomänige Struktur wie der Ge(113) spielt im Gegensatz dazu der tatsächliche Wert der atomaren Streuamplitude keine Rolle. Der Strukturformfaktor wird durch eine Normierung eliminiert. Die Oberflächeneinheitszellen (Abb. 3.6)

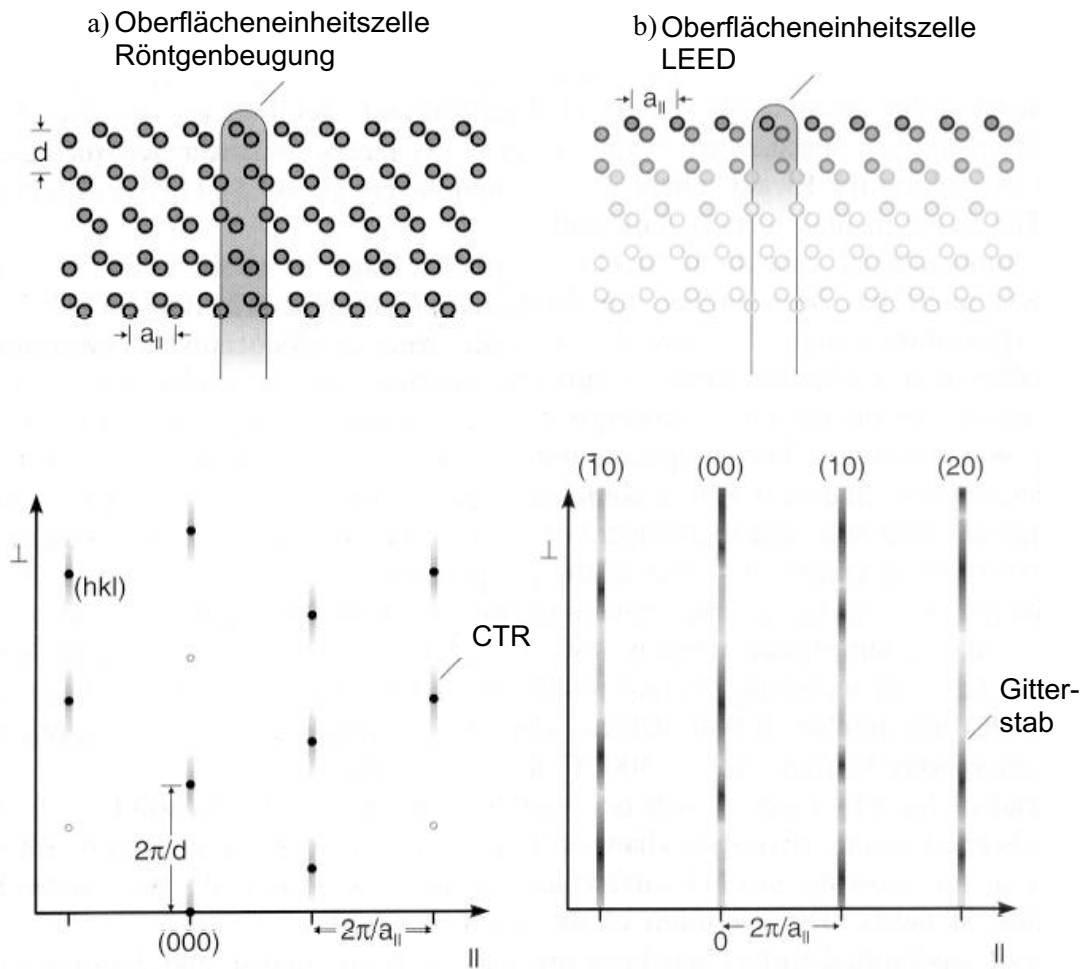


Abbildung 3.6: Oberflächeneinheitszellen für die Beugung mit Röntgen- und Elektronenstrahlen. Aufgrund der schwachen Wechselwirkung dringt der Röntgenstrahl tiefer in den Kristall ein. Die Oberflächeneinheitszelle reicht deshalb tiefer in den Kristall als bei LEED. b) wegen der starken Wechselwirkung der Elektronen "sieht" man mit LEED einen wesentlich schmaleren Bereich. Tiefliegende Relaxationen im Substrat können dafür mit LEED nicht erfaßt werden. Im reziproken Raum verteilt sich die Intensität entlang von Gitterstäben. Die Gitterstäbe sind wegen Mehrfachstreuungseffekten stark moduliert. a) wegen der größeren Eindringtiefe der Röntgenstrahlung beobachtet man im reziproken Raum auch Volumenbraggreflexe. Zwischen den Braggreflexen ist die Intensität entlang den sogenannten Grundgitterstäben (CTR) verteilt. Das Intensitätsverhältnis zwischen Bragg- und Antibraggbedingung kann bis zu $10^6/1$ betragen.

unterscheiden sich von den in der Volumenkristallographie gebräuchlichen Einheitszellen dadurch, daß sie nur in zwei Dimensionen periodisch sind. Senkrecht zur Oberfläche wird die Einheitszelle auf der einen Seite durch die Kristalloberfläche begrenzt und auf der anderen Seite durch die Eindringtiefe der Röntgen- oder Elektronenstrahlen.

Die Amplitude einer gestreuten Welle selbst ist durch ein Experiment im Allgemeinen nicht erfaßbar, aber deren Intensität:

$$\begin{aligned} I(\vec{q}, \vec{k}_i) &= |A(\vec{q}, \vec{k}_i)|^2 \\ &= \sum_{n,m} F(n, \vec{q}, \vec{k}_i) F^*(m, \vec{q}, \vec{k}_i) e^{i\vec{q}(\vec{r}(n) - \vec{r}(m))} \end{aligned} \quad (3.5)$$

In den folgenden Kapiteln werden nun aus Gleichung 3.5 die wichtigsten Formeln für die Strukturanalyse mit Röntgenbeugung und die Auswertung von Reflexprofilen abgeleitet.

3.3.2 Beugung langsamer Elektronen

In diesem Kapitel wird die Streutheorie unter Berücksichtigung der Beugungseigenschaften langsamer Elektronen dargestellt. Im Speziellen wird darauf eingegangen, wie aus der Intensitätsverteilung eines Reflexes Informationen über die Morphologie der Oberfläche gewonnen werden können.

Die Position einer Einheitszelle läßt sich durch die Einheitsvektoren \vec{a}_x und \vec{a}_y , die die Einheitszelle aufspannen, beschreiben:

$$\begin{aligned} \vec{r}(n) &= \vec{a}_x n_x + \vec{a}_y n_y + \vec{d}_z h(n) \\ n &= (n_x, n_y) \end{aligned} \quad (3.6)$$

Der Term $\vec{d}_z h(n)$ berücksichtigt die Morphologie der Oberfläche, mit der Höhenfunktion $h(n)$ am Ort n und dem Stufentranslationsvektor \vec{d}_z . Zur Vereinfachung wird im weiteren eine quadratische Einheitszelle mit dem Einheitsvektor \vec{a} angenommen. Der Stufentrans-

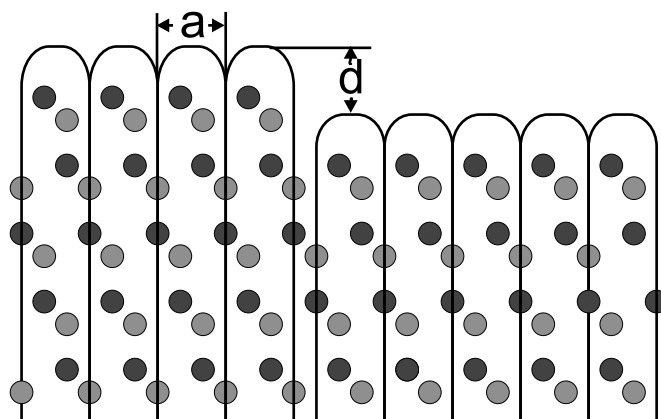


Abbildung 3.7: Die Oberfläche wird aus identischen Zellen aufgebaut, die lateral regelmäßig angeordnet sind. Senkrecht zur Oberfläche können sie um ein ganzzahliges Vielfaches des Vektors \vec{d}_z verschoben sein.

lationsvektor \vec{d}_z soll senkrecht zur Oberfläche mit einer Stufenhöhe d liegen (Abb. 3.7). Diese Vereinfachungen ändern nichts an den prinzipiellen Aussagen der Theorie. Durch Einsetzen von $\vec{r}(n)$ in Gleichung 3.5 läßt sich die Intensität für eine raue Oberfläche berechnen:

$$I(\vec{q}, \vec{k}_i) = \sum_n \langle F(n+m, \vec{q}, \vec{k}_i) F^*(n, \vec{q}, \vec{k}_i) e^{i\vec{d}\vec{q}_\perp(h(n+m)-h(m))} \rangle_m e^{i\vec{a}\vec{q}_\parallel n} \quad (3.7)$$

Innerhalb der Klammer $\langle \dots \rangle_m$ wird bezüglich dem Index m gemittelt.

Durch die Vielfachstreuung hängt die atomare Streuamplitude eines Atoms nicht nur von seiner Ladungsverteilung ab, sondern auch von seiner lokalen Umgebung. Daraus folgt, daß sich der Strukturfaktor einer Einheitszelle, welche sich in einer Terasse befindet, etwas von dem Strukturfaktor einer Einheitszelle an einer Inselkante unterscheidet. Die lokale Umgebung der obersten Atome in beiden Zellen ist nicht die gleiche. Bei homogenen, relativ flachen und glatten Oberflächen mit einer geringen Stufendichte können diese Effekte aber vernachlässigt werden [Mor88]. Deshalb können die Strukturfaktoren der einzelnen Einheitszellen durch ihr räumliche Mittel approximiert werden.

$$F = F(\vec{q}, \vec{k}_i) = \langle F(n, \vec{q}, \vec{k}_i) \rangle_n \quad (3.8)$$

Die Intensität läßt sich nun in zwei Anteile aufsplitten:

$$I(\vec{q}, \vec{k}_i) = \mathcal{F}(\vec{q}, \vec{k}_i) G(\vec{q}) \quad (3.9)$$

mit dem dynamischen Formfaktor:

$$\mathcal{F}(\vec{q}, \vec{k}_i) = |F(\vec{q}, \vec{k}_i)|^2 \quad (3.10)$$

und dem Gitterfaktor:

$$\begin{aligned} G(\vec{q}) &= \sum_n \langle e^{i\vec{d}\vec{q}_\perp(h(n+m)-h(m))} \rangle_m e^{i\vec{a}\vec{q}_\parallel n} \\ &= \left| \sum_n e^{i\vec{a}\vec{q}_\parallel n} e^{i\vec{d}\vec{q}_\perp h(n)} \right|^2 \end{aligned} \quad (3.11)$$

$$\int_{BZ} d\vec{q}_\parallel G(\vec{q}) = 1 \quad (3.12)$$

Es ist zu betonen, daß der Gitterfaktor $G(\vec{q})$ die integrierte Intensität in der Brillouinzone nicht verändert (Gl. 3.12). Er ist aber für die Intensitätsverteilung innerhalb der Brillouinzone verantwortlich. Die integrierte Intensität wird komplett von dem Strukturfaktor $F(\vec{q}, \vec{k}_i)$ bestimmt. Der Strukturfaktor ist von dem senkrechten Impulsübertrag, dem Einfallswinkel und der Anordnung der Atome in der Einheitszelle abhängig. Im Gegensatz dazu ändert er sich kaum mit dem parallelen Impulsübertrag und kann deshalb bei einer festen Energie als konstant angenommen werden. Das führt dazu, daß das Reflexprofil

einer homogenen Oberfläche allein durch den Gitterfaktor bestimmt wird. Der Gitterfaktor läßt sich aus der Intensität eines Reflexes bestimmen, indem die Intensität auf die integrierte Intensität innerhalb der Brillouinzone normiert wird:

$$\begin{aligned}
\frac{I_{i,j}(\vec{q})}{\int_{BZ} d\vec{q}_{\parallel} I_{i,j}(\vec{q})} &= \frac{\mathcal{F}(\vec{q}, \vec{k}_i) G(\vec{q})}{\int_{BZ} d\vec{q}_{\parallel} \mathcal{F}(\vec{q}, \vec{k}_i) G(\vec{q})} \\
&\cong \frac{\mathcal{F}(\vec{q}, \vec{k}_i) G(\vec{q})}{\bar{\mathcal{F}}(\vec{q}, \vec{k}_i) \int_{BZ} d\vec{q}_{\parallel} G(\vec{q})} \\
&= \frac{\mathcal{F}(\vec{q}, \vec{k}_i) G(\vec{q})}{\bar{\mathcal{F}}(\vec{q}, \vec{k}_i)} \\
&\cong G(\vec{q})
\end{aligned} \tag{3.13}$$

Der Gitterfaktor einer perfekten Oberfläche, das heißt einer homogenen, stufenfreien und unendlich ausgedehnten Oberfläche, läßt sich mathematisch durch die Dirac'sche Deltafunktion beschreiben:

$$G(\vec{q}) = \sum_h \sum_k \delta(\vec{q}_{\parallel x} - \frac{2\pi}{a_x} h) \delta(\vec{q}_{\parallel y} - \frac{2\pi}{a_y} k) \tag{3.14}$$

Die Auflösung des Reflexprofils einer idealen Oberfläche wird allerdings durch die instrumentelle Auflösungsfunktion beschränkt. Im Gegensatz dazu teilt sich der Gitterfaktor einer realen Oberfläche in zwei Anteile auf, einem scharfen Zentralreflex und einer diffusen Schulter. Der Zentralreflex liefert Informationen über die vertikale Rauigkeit, während die diffuse Schulter Aussagen über die Verteilung und Größe von Inseln bzw. Stufen auf der Oberfläche zuläßt. Das Profil der diffusen Schulter ist nicht einfach zu berechnen. Für eindimensionale Reflexprofile lassen sich mit der Domänenmatrixmethode Verteilungsfunktionen für die Inseln berechnen [Pfl92, Gie01]. Für spezielle Fälle von Verteilungen lassen sich analytische Funktionen finden, um den diffusen Anteil des Profils zu beschreiben. Eine geometrische Verteilung der Inselgröße hat als eindimensionales Reflexprofil, in einer Antiphasenbedingung ($\vec{q}_{\perp} d/2\pi = n + 1/2$), eine Lorentzfunktion mit dem Exponent 3/2 zur Folge. Aus der Halbwertsbreite dieser Lorentzkurve läßt sich die mittlere Inselgröße bestimmen [Hen78, Len84].

Bevor mit der weiteren Auswertung des Gitterfaktors fortgefahren wird, wird im Folgenden der Ausdruck der Streuphase eingeführt. Die Streuphase S ersetzt als dimensionslose Größe den Vektor des senkrechten Impulsübertrages.:

$$\begin{aligned}
S &= \frac{\vec{q}_{\perp} d}{2\pi} \\
\vec{q}_{\perp} &= \frac{2\pi}{\lambda} \\
\lambda_{Electron} &= \left(\frac{h^2}{2m_e e E} \right)^{-1/2}
\end{aligned} \tag{3.15}$$

Die Streuphase beschreibt die Phasendifferenz in Elektronenwellenlängen, die bei der Beugung an benachbarten Terrassen auftritt Abb (3.8). Für ganzzahlige Werte von S , auch

Bragg- oder Inphasebedingung genannt, interferieren die Elektronen konstruktiv. Diese Phasenbedingung ist auf Rauigkeiten an der Oberfläche nicht empfindlich. Streubedingungen mit Werten $S = n + 1/2$ werden Antibragg- oder Antiphasenbedingung genannt. Hier interferieren die Elektronen destruktiv. Die größte Oberflächenempfindlichkeit wird bei dieser Streubedingung erreicht. Für den spekularen Reflex ($q_{\parallel} = 0$) und einen beliebigen Einfallswinkel folgt für die Streuphase die Bragg-Gleichung:

$$\begin{aligned} S &= 2 d \cos\vartheta / \lambda_{\text{Elektron}} \\ &= 2 d \cos\vartheta \sqrt{E(\text{eV})/150.4} \end{aligned} \quad (3.16)$$

Für die Analyse des scharfen Zentralanteils des Gitterfaktors wird im Folgenden der (0,0)-

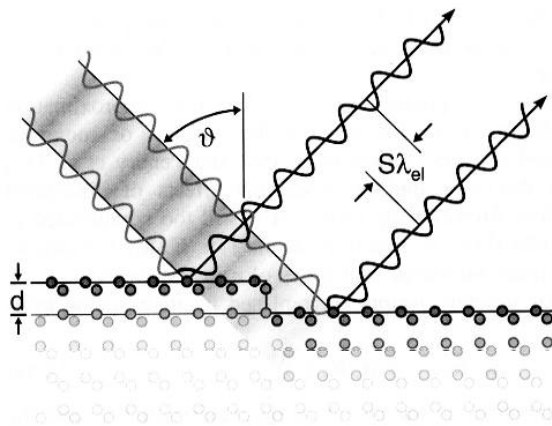


Abbildung 3.8: Die Streuphase S beschreibt die Phasendifferenz in Elektronenwellenlängen, die bei der Beugung an benachbarten Terrassen auftritt.

Reflex betrachtet. Er beinhaltet nur Informationen über die vertikale Rauigkeit. Für den allgemeinen Fall eines rauhen Multilevelsystems mit dem sichtbaren Terrassenanteil $p_h = \Theta_h - \Theta_{h+1}$ (Abb. 3.9) folgt dann aus Gleichung 3.11:

$$\begin{aligned} G(\vec{q}_{\perp}, \vec{q}_{\parallel} = 0) &= \left| \sum_n e^{i\vec{a}\vec{q}_{\parallel}n} e^{i2\pi S h(n)} \right|^2 \\ &= \left| \sum_n e^{i2\pi S h(n)} \right|^2 \\ &= \left| \sum_h p_h \cos(2\pi S h) \right|^2 \end{aligned} \quad (3.17)$$

$$= \sum_h \sum_l p_l p_{h+l} \cos(2\pi S h) \quad (3.18)$$

Über die Energieabhängigkeit des Zentralreflexes $G_0(S)$ läßt sich die vertikale Stufenverteilung bestimmen. Der interessierte Leser wird für weitergehende Informationen auf die Artikel [Hor88, Hor99] verwiesen.

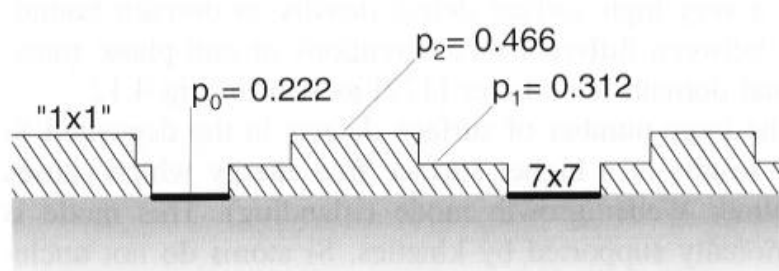


Abbildung 3.9: Substratoberfläche mit teilweiser Bedeckung der Lagen. p_i ist der unbedeckte Anteil der Schicht i . Die Addition aller unbedeckter Anteile ergibt wieder eins.

Gitterfaktor und Schichtwachstum:

Im Folgenden wird das Verhalten des Zentralanteils des Gitterfaktors bei homoepitaktischen Wachstumsprozessen untersucht. Die Messungen des Zentralreflexes G_0 werden wegen der größten Oberflächenempfindlichkeit bei einer Antiphasenbedingung durchgeführt. Die Intensität des Zentralreflexes wird während des Aufdampfprozesses bedeckungsabhängig gemessen. Für das bessere Verständnis, wie aus dem Intensitätsverlauf des Zentralreflexes $G_0(\Theta)$ der Wachstumsmodus und das Wachstumsverhalten der einzelnen Lagen bestimmt werden kann, wird nun der Grenzfall des perfekten Lagenwachstums und der allgemeinere Fall des simultanen 3-Lagenwachstums behandelt. Beim perfekten Lagenwachstum wird auf eine glatte Oberfläche das Adsorbat aufgedampft. Die Atome bilden auf dem Substrat Inseln. Adsorbatatome, die auf den Inselterrassen auftreffen, diffundieren über die Inselkanten und lagern sich an den Inselrändern an. Erst wenn die erste Lage geschlossen ist, bilden sich neue Inseln in der zweiten Lage. Dieser Wachstumsmodus kann deshalb durch ein 2-Level-System beschrieben werden. Der sichtbare Anteil p_1 der Inseln in der ersten Lage wird durch die Bedeckung Θ ersetzt: $p_1 = \Theta$. Der sichtbare Anteil des Substrats ist demnach dann $p_0 = 1 - \Theta$. Für die Intensität des Zentralreflexes ergibt sich nach Einsetzen in Gleichung 3.17:

$$\begin{aligned}
 G(S = n + 1/2) &= \left| (1 - \Theta) + \Theta \cos(2\pi S) \right|^2 \\
 &= \left| (1 - \Theta) + \Theta \right|^2 \\
 &= \left| 1 - 2\Theta \right|^2
 \end{aligned} \tag{3.19}$$

Die parabelförmigen Oszillationen des Gitterfaktors G_0 sind charakteristisch für das perfekte Lagenwachstum. Im Allgemeinen werden bei Wachstumsexperimenten diese Beobachtungen nicht gemacht. Realer ist die Annahme, daß eine zweite Lage zu wachsen anfängt bevor die erste sich geschlossen hat. Deshalb muß ein drittes Level in die Rechnungen einbezogen werden. Durch Einsetzen in Gleichung 3.17 erhält man:

$$G(S = n + 1/2) = (p_0 - p_1 + p_2)^2 \tag{3.20}$$

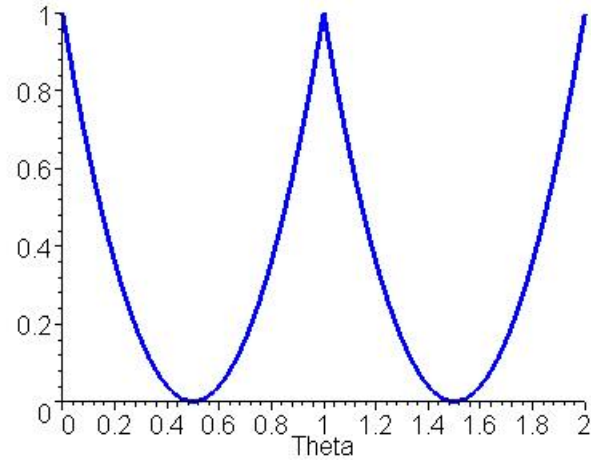


Abbildung 3.10: Der parabelförmige Verlauf des Gitterfaktors in Abhängigkeit von der Bedeckung Θ ist charakteristisch für ein perfektes Lagenwachstum.

Zusätzlich werden folgende Nebenbedingungen berücksichtigt:

$$1 = \sum_h p_h = p_0 + p_1 + p_2 \quad (3.21)$$

$$\Theta_{total} = \sum_h h p_h = p_1 + 2p_2 \quad (3.22)$$

$$\Theta_{total} = \sum_h \Theta_h = \Theta_1 + \Theta_2 \quad (3.23)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 3.21 in Gleichung 3.20 und Auflösen nach p_1 erhält man:

$$p_1 = \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \sqrt{G_0(S = n + 1/2)} \quad (3.24)$$

Das Vorzeichen vor der Wurzel wechselt bei jedem Nulldurchgang. Aus den Gleichungen 3.22 und 3.23 lassen sich mit der Kenntnis von p_1 nun, p_0 und p_2 berechnen:

$$p_2 = \frac{\Theta_{total} - p_1}{2} \quad (3.25)$$

$$p_0 = 1 - p_1 - p_2 \quad (3.26)$$

bzw. die Bedeckung der einzelnen Lagen:

$$\Theta_1 = p_1 + p_2 \quad (3.27)$$

$$\Theta_2 = p_2 \quad (3.28)$$

Tritt das simultane Lagenwachstum nicht nur in zwei, sondern in drei oder mehr Lagen auf, reicht die Messung bei einer Phasenbedingung nicht mehr aus. Wird der Gitterfaktor G_0 zusätzlich auch noch bei $S=n+3/4$ gemessen, kann das simultane Wachstum von drei Lagen analysiert werden [Hor99].

In diesem Kapitel wurde der Strukturfaktor bewußt nicht umfangreich behandelt, da er zur Morphologie einer homogenen Oberfläche nicht beiträgt. Der Strukturfaktor enthält aber die Informationen über die Anordnung der Atome innerhalb der Einheitszelle. Im nächsten Kapitel wird erörtert, wie in der Oberflächenröntgenbeugung aus dem Strukturfaktor die atomare Anordnung gewonnen werden kann.

3.3.3 Röntgenbeugung an Oberflächen

Wie schon im einleitenden Kapitel 3.3.1 erwähnt, kann die Untersuchung von Oberflächenstrukturen mit Röntgenstrahlung theoretisch komplett mit der kinematischen Näherung behandelt werden. Im Gegensatz zur Elektronenbeugung spielen Mehrfachstreuungseffekte im Allgemeinen keine Rolle. Für die Strukturanalyse mit Röntgenbeugung kann daher ebenfalls der Ansatz Gl. 3.2 verwendet werden. Der Strukturfaktor ist wegen der fehlenden Mehrfachstreuung nur noch vom Impulsübertrag abhängig:

$$F(\vec{q}) = \sum_j f_j(q) e^{i\vec{q}\vec{r}_j} : \text{kinematischer Strukturfaktor} \quad (3.29)$$

$$f_j(q) = \sum_i^4 a_i e^{-b_i(\frac{q}{4\pi})^2} + c : \text{kinematischer Atomformfaktor} \quad (3.30)$$

Die Atomformfaktoren $f_j(q)$ sind die Fouriertransformierten der Elektronendichten freier Atome. Für die computergestützte Auswertung eignet sich am besten die oben dargestellte Näherung. Die Parameter sind z.B. in den International Tables of Crystallography tabelliert [Int92]. Thermische Schwingungen und statistische Abweichungen von den mittleren Atomlagen werden durch einen Temperaturfaktor berücksichtigt.

$$B_j = 8\pi^2 \langle u_j^2 \rangle : \text{B-Faktor} \quad (3.31)$$

Die B-Faktoren sind ein in der Kristallographie übliches Maß für die mittlere quadratische Abweichung von den idealen Atompositionen. Startwerte für die Verfeinerung können den International Tables for X-Ray Crystallography [Lon85] entnommen werden. Weiter wird noch ein Besetzungsfaktor Θ_j eingeführt. Mit dem Besetzungsfaktor wird berücksichtigt, daß die Besetzung einer Atomposition statistisch verteilt ist. Der Strukturfaktor berechnet sich dann unter Berücksichtigung der Temperaturschwingungen und der statistischen Besetzungen wie folgt:

$$F(\vec{q}) = \sum_j \Theta_j e^{-B_j \frac{q^2}{(4\pi)^2}} f_j(q) e^{i\vec{q}\vec{r}_j} \quad (3.32)$$

Der Strukturfaktor kann auch als Fouriertransformierte der Elektronendichte der Einheitszelle berechnet werden:

$$F(\vec{q}) = \int_V \rho(\vec{r}) e^{i\vec{q}\vec{r}} dV \quad (3.33)$$

Die Amplitude der gestreuten Röntgenwelle berechnet sich analog zu Gleichung 3.2. Zusätzlich wird noch ein konstanter Vorfaktor eingeführt, der aus der Streuung an einem freien Elektron (Thomson Streuung) resultiert:

$$A(\vec{q}) = A_0 \frac{e^2}{m c^2 R} F(\vec{q}) \sum_n e^{i\vec{q}\vec{r}(n)}: \text{Amplitude der gestreuten Röntgenwelle} \quad (3.34)$$

A_0 : Amplitude der einfallenden Welle

e : Elektronenladung

m : Elektronenmasse

R : Distanz zwischen streuendem Elektron und Detektor

Die Berechnung der gestreuten Röntgenintensitäten erfolgt wie in Gleichung 3.7. Der Gitterfaktor $G(\vec{q})$ läßt sich zu der Funktion $\frac{\sin^2(\frac{1}{2}N_1q_xa_x)}{\sin^2(\frac{1}{2}q_xa_x)}$ entwickeln, welche für die Anzahl der Einheitszellen $N \rightarrow \infty$ zur Dirac'sche Deltafunktion wird.

$$\begin{aligned} I(\vec{q})_{surf} &= A_0^2 \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} |F(\vec{q})|^2 \left| \sum_{n_x=1}^{N_1} \sum_{n_y=1}^{N_2} e^{i\vec{q}(\vec{a}_x n_x + \vec{a}_y n_y)} \right|^2 \\ &= A_0^2 \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} |F(\vec{q})|^2 \frac{\sin^2(\frac{1}{2}N_1q_xa_x)}{\sin^2(\frac{1}{2}q_xa_x)} \frac{\sin^2(\frac{1}{2}N_2q_ya_y)}{\sin^2(\frac{1}{2}q_ya_y)} \quad (3.35) \\ \vec{r}(n) &= \vec{a}_x n_x + \vec{a}_y n_y \end{aligned}$$

In der Strukturanalyse geht man bei der Berechnung der Intensitäten von einer homogenen stufenlosen Oberfläche aus. Daraus folgt, daß der Stufenvektor d_z aus Gleichung 3.7 verschwindet. Die dünne Schicht von Atomen an der Oberfläche, deren Atompositionen von den idealen Positionen im Volumen abweichen, bilden einen zwei dimensional Kristall. Für einen 2D-Kristall sind nur 2 Laue-Bedingungen lateral zur Oberfläche definiert. Erfüllt der Beugungsvektor die Laue-Bedingungen $q_x a_x = 2\pi h$ und $q_y a_y = 2\pi k$ mit ganzzahligen h und k , kann man an diesen diskreten Positionen im reziproken Raum Intensität beobachten. Senkrecht zur Oberfläche ist die Intensität entlang kontinuierlicher Gitterstäbe verteilt. Ist die rekonstruierte Oberflächenschicht sehr dünn ≈ 1 Atomlage, ist die Intensität entlang dieser Stäbe relativ konstant verteilt. Werden mehrere Lagen in die Rekonstruktion mit einbezogen, erhält man eine modulierte Intensitätsverteilung entlang der Stäbe. Da diese Stäbe aus der Rekonstruktion oder Überstruktur resultieren, nennt man sie auch Überstrukturstäbe. In der Röntgenbeugung wird im reziproken Raum zwischen den Braggreflexen senkrecht zur Oberfläche zusätzlich zu I_{surf} Intensität beobachtet. Ausgehend von einem 3D-Kristall wird die Periodizität in z -Richtung an der Oberfläche unterbrochen, während sie in der entgegengesetzten Richtung nicht beeinträchtigt wird $N \rightarrow -\infty$. Dieser Abbruch des Gitters kann mathematisch als Stufenfunktion behandelt werden. Die Intensität verhält sich entlang des Stabes proportional

zu $\frac{1}{2 \sin^2(\frac{1}{2}q_z a_z)}$ [Rob86]:

$$\begin{aligned}
I(\vec{q})_{CTR} &= A_0^2 \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} |F(\vec{q})|^2 \left| \sum_{n_x=1}^{N_1} \sum_{n_y=1}^{N_2} \sum_{n_z=-\infty}^0 e^{i\vec{q}(\vec{d}_x n_x + \vec{d}_y n_y + \vec{d}_z n_z)} \right|^2 \\
&\rightarrow A_0^2 \frac{e^4}{m^2 c^4 R^2} |F(\vec{q})|^2 \frac{\sin^2(\frac{1}{2}N_1 q_x a_x)}{\sin^2(\frac{1}{2}q_x a_x)} \frac{\sin^2(\frac{1}{2}N_2 q_y a_y)}{\sin^2(\frac{1}{2}q_y a_y)} \frac{1}{2 \sin^2(\frac{1}{2}q_z a_z)} \quad (3.36)
\end{aligned}$$

Diese Gitterstäbe nennt man wegen des Gitterabbruchs auch Crystal Truncation Rods (CTR). Die Grundstrukturstäbe werden oftmals auch als CTR bezeichnet, obwohl sie sich aus einer kohärenten Überlagerung von I_{surf} und I_{CTR} ergeben.

Anwendung auf die Strukturanalyse:

Da die Phaseninformation durch das Betragsquadrat verloren gegangen ist, wendet man im Allgemeinen ein "trial and error"-Verfahren für die Strukturanalyse an. Für ein aufgestelltes Strukturmodell wird die Intensität I_{calc} oder der Strukturfaktor F_{calc} nach den oben hergeleiteten Formeln berechnet und mit den experimentellen Werten I_{exp} oder F_{exp} verglichen. Ein Optimierungsalgorithmus erlaubt es strukturelle Parameter automatisch so zu verfeinern, daß der Wert einer Vergleichsfunktion minimiert wird. Der Wert der Vergleichsfunktion dient als Maß für die Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Daten. Es stehen verschiedene Vergleichsfunktionen zur Verfügung:

$$R_u(I) = \frac{\sum_{i=1}^N |I_{i,exp} - c I_{i,calc}|}{\sum_{i=1}^N I_{i,exp}} \quad (3.37)$$

$$R_w(I) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N \frac{|I_{i,exp} - c I_{i,calc}|^2}{\sigma_{I_{i,exp}}^2}}{\sum_{i=1}^N \frac{(I_{i,exp})^2}{\sigma_{I_{i,exp}}^2}}} \quad (3.38)$$

$$\chi^2(I) = \frac{1}{N - P} \sum_{i=1}^N \frac{(I_{i,exp} - c I_{i,calc})^2}{\sigma_{I_{i,exp}}^2} \quad (3.39)$$

- N : Anzahl der gemessenen Intensitäten
- P : Anzahl der freigegebenen Parameter
- c : Skalenfaktor

In die ungewichtete Vergleichsfunktion R_u gehen alle beobachteten Intensitäten mit der gleichen Gewichtung ein, während bei R_w die gemessenen Intensitäten mit ihren Standardabweichungen gewichtet werden. Der Goodness of fit (GOF, χ^2) wichtet zusätzlich noch nach der Differenz zwischen der Anzahl der Intensitäten und der Anzahl der zu verfeinernden Parameter. Anstatt der Intensitäten können auch Strukturfaktoren ($|\mathbf{F}| = \sqrt{\mathbf{I}}$) in die oben genannten Funktionen eingesetzt werden.

Pattersonfunktion:

Durch die Bildung des Betragsquadrats des Strukturfaktors ist die Phaseninformation

verloren gegangen. Der Verlust der Phasen verhindert, daß man über eine inverse Fouriertransformation die Elektronendichte auf direktem Weg erhält (Gl. 3.33). Eine Möglichkeit trotzdem direkt Informationen über die Oberflächenrekonstruktion zu erlangen, ist die Anwendung der Pattersonfunktion. Die Pattersonfunktion ist die Autokorrelationsfunktion der Elektronendichte. Die Lage der Maxima in ihr spiegelt interatomare Abstandsvektoren wieder [War69], [Bue59].

$$P(u, v, w) = \int \rho(x, y, z) \cdot \rho(x + u, y + v, z + w) \cdot dx \cdot dy \cdot dz \quad (3.40)$$

$$= \sum_{hkl} 2|F(hkl)|^2 \cdot \cos 2\pi(hu + kv + lw) \quad (3.41)$$

$$x, y, z, u, v, w = \text{Ortsvektoren innerhalb der Einheitszelle} \quad (3.42)$$

Die Elektronendichte einer Überstruktur ($n \times m$) kann aus der gemittelten Elektronendichte $\langle \rho(x, y, z) \rangle_{1 \times 1}$ der Grundstruktur und der Differenzelektronendichte $\Delta\rho(x, y, z)$ erzeugt werden. In Abbildung 3.11 ist der Zusammenhang der zwei Komponenten anhand einer (2×1)-Rekonstruktion schematisch erklärt.

$$\rho(x, y, z) = \langle \rho(x, y, z) \rangle_{1 \times 1} + \Delta\rho(x, y, z) \quad (3.43)$$

Nach dem Einsetzen der Elektronendichten läßt sich die Pattersonfunktion in zwei Anteile aufteilen. Die Mischterme der Faltung eliminieren sich:

$$P(u, v, w) = \int \langle \rho(x, y, z) \rangle_{1 \times 1} \cdot \langle \rho(x + u, y + v, z + w) \rangle_{1 \times 1} \cdot dx \cdot dy \cdot dz + \int \Delta\rho(x, y, z) \cdot \Delta\rho(x + u, y + v, z + w) \cdot dx \cdot dy \cdot dz \quad (3.44)$$

$$= \sum_{h_i k_i l_i} 2|F(h_i k_i l_i)|^2 \cdot \cos 2\pi(h_i u + k_i v + l_i w) + \sum_{h_s k_s l_s} 2|F(h_s k_s l_s)|^2 \cdot \cos 2\pi(h_s u + k_s v + l_s w) \quad (3.45)$$

$$= P_i(u, v, w) + P_s(u, v, w) \quad (3.46)$$

Es läßt sich nun zeigen, daß sich der Strukturfaktor ebenfalls in zwei Anteile zerlegen läßt. Wird für die Berechnung der Pattersonfunktion der Strukturfaktoranteil mit ganzzahligen Indizes $h_i k_i l_i$ (Grundstrukturreflexe) verwendet, erhält man Informationen über die gemittelte Elektronendichte $\langle \rho(u, v, w) \rangle_{1 \times 1}$ (Abb. 3.11d)). Bei Verwendung von Strukturfaktoren mit gebrochenzahligen Indizes $h_s k_s l_s$ (Überstrukturreflexe) gibt die erhaltene Pattersonfunktion Auskunft über die Differenzelektronendichte (Abb. 3.11e)). Wie in Abbildung 3.11 b) und d) zu sehen ist, treten Elektronendichtemaxima der tatsächlichen Überstruktur an den selben Stellen auf wie die Maxima der Differenzelektronendichte. Von den Abständen der Maxima der partiellen Pattersonfunktion lassen sich deshalb Abstände der Atome in der reinen Überstruktur ableiten.

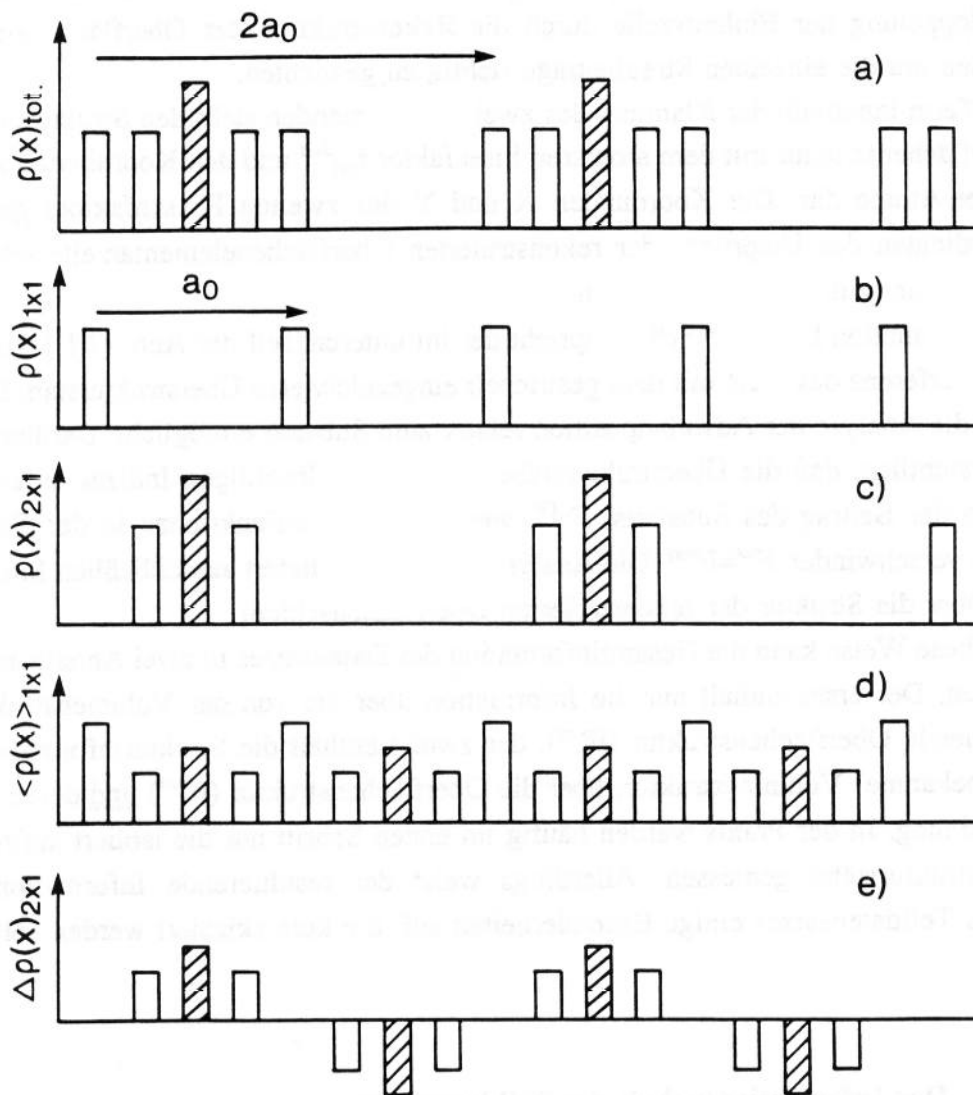


Abbildung 3.11: Schematische Zeichnung für eine eindimensionale Elektronendichte mit einer (2×1) -Überstruktur. a) gesamte Elektronendichte, b) Elektronendichte die zur Grundstruktur gehört (1×1) , c) Elektronendichte der (2×1) -Überstruktur, d) gemittelte Struktur der Grundgitterzelle (1×1) , e) Differenzstruktur zwischen der tatsächlichen und der gemittelten Struktur

3.3.4 Direkte Methoden in der Röntgenbeugung

3.3.4.1 Differenzsummenfunktion

Die von X. Torrelles und J. Rius entwickelte Differenzsummenfunktion ist eine neuartige Methode für die direkte Interpretation von Beugungsintensitäten. Als Ergebnis liefert diese Methode eine Projektion der Elektronendichten. Die Methode wurde ursprünglich für die Analyse von Überstrukturen in Volumenkristallen entwickelt [Riu93, Riu96]. Oberflächen bilden ebenfalls häufig Überstrukturen und sind deshalb für die Interpretation durch die Differenzsummenfunktion geeignet [Tor98, Tor99].

Wie im vorhergehenden Kapitel gezeigt, erhält man aus der Fouriertransformation der komplexen Strukturformfaktoren der Überstruktur die Differenzelektronendichte $\Delta\rho$ (Abb. 3.11.e):

$$\begin{aligned}\Delta\rho &= \sum_{\mathbf{h}} |F_s(\mathbf{h})| e^{i\phi(\mathbf{h})} e^{-2\pi i(\mathbf{h}\mathbf{u})} & (3.47) \\ F_s(\mathbf{h}) &= |F_s(\mathbf{h})| e^{i\phi(\mathbf{h})} \\ F_s &: \text{Strukturformfaktoren der Überstruktur} \\ \mathbf{h} &= (hkl)\end{aligned}$$

Die Phasen der Strukturformfaktoren sind in der Regel durch ein Experiment nicht zugänglich. Wegen den geringen Datenmengen und der Überlagerung von Oberflächen- und Volumenanteilen in den Grundstrukturreflexen sind die üblichen direkten Methoden für Oberflächen im Allgemeinen nicht einsetzbar. Daher müssen neue direkte Methoden für Oberflächen entwickelt werden. Für die Berechnung der Differenzsummenfunktion werden Intensitätsdaten von punktförmigen Atomen benötigt. Um die Abnahme der Beugungsintensitäten, die durch die Atomformfaktoren und die thermischen Schwingungen verursacht werden, zu kompensieren, normiert man die Strukturformfaktoren in folgender Weise:

$$E(\mathbf{h}) = \frac{|F(\mathbf{h})|^2}{\langle |F(\mathbf{h})|^2 \rangle / \epsilon(\mathbf{h})} \quad (3.48)$$

$E(\mathbf{h})$ werden als pseudo-normierte Strukturformfaktoren bezeichnet. $\langle |F(\mathbf{h})|^2 \rangle$ ist die gemittelte Intensität, welche durch einen tabellierten Faktor $\epsilon(\mathbf{h})$ korrigiert wird [Int59]. Mit $\epsilon(\mathbf{h})$ wird die Häufigkeit symmetrisch äquivalenter Reflexe berücksichtigt.

Konventionelle direkte Methoden beruhen auf der Ähnlichkeit von ρ und ρ^2 . Für die Elektronendichte ρ ist die Annahme aufgrund der deltaförmigen und positiven Verteilung gerechtfertigt. Die Differenzelektronendichte $\Delta\rho$ kann aber auch negativ werden (Abb.3.11.e), weshalb diese Annahme hier nicht gültig ist. Der Ausweg liegt in der Näherung, daß $\Delta\rho$ proportional zu $\Delta\rho^3$ ist. Es wird daher angenommen, daß die Strukturformfaktoren aus der Fouriertransformation von $\Delta\rho$ [$E_s(\mathbf{h})$] und $\Delta\rho^3$ [$C(\mathbf{h})$] auch proportional sind. Die dazugehörigen Phasen $\phi(\mathbf{h})$ und $\alpha(\mathbf{h})$ werden dafür gleichgesetzt.

$$E_s(\mathbf{h}) = k_0 C(\mathbf{h}) \quad (3.49)$$

$$E_s(\mathbf{h}) = |E_s(\mathbf{h})| e^{i\phi(\mathbf{h})} \quad (3.50)$$

$$C(\mathbf{h}) = |C(\mathbf{h})| e^{i\alpha(\mathbf{h})} \quad (3.51)$$

$$\phi(\mathbf{h}) = \alpha(\mathbf{h}) \quad (3.52)$$

Durch Potenzieren von Gleichung 3.47 erhält man den Strukturfaktor $C(\mathbf{h})$ bzw. durch die Proportionalität $|E_s(\mathbf{h})|$ (Gl.3.49).

$$C(\mathbf{h}, \Phi) = \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\mathbf{k}''} E_s(\mathbf{k}') E_s(\mathbf{k}'') E_s(\mathbf{h} - \mathbf{k}' - \mathbf{k}'') \quad (3.53)$$

$$|E_s(\mathbf{h})| = k_0 e^{-i\Phi} \sum_{\mathbf{k}'} \sum_{\mathbf{k}''} E_s(\mathbf{k}') E_s(\mathbf{k}'') E_s(\mathbf{h} - \mathbf{k}' - \mathbf{k}'') \quad (3.54)$$

Im letzten Schritt wird über eine der Pattersonfunktion ähnliche Betragsfunktion $\delta P(\mathbf{u})$ die Differenzsummenfunktion $\delta S(\Phi)$ berechnet.

$$\delta S(\Phi) = \int \delta P(\mathbf{u}) \delta P(\mathbf{u}, \Phi) d\mathbf{u} \quad (3.55)$$

$$= \sum_{\mathbf{h}} |E(\mathbf{h})| |E(\mathbf{h}, \Phi)| \quad (3.56)$$

$$\delta P(\mathbf{u}) = \sum_{\mathbf{h}} |E(\mathbf{h})| e^{-2\pi i \mathbf{h} \mathbf{u}} \quad (3.57)$$

Die Differenzsummenfunktion $\delta S(\Phi)$ erhält für einen korrekten Satz Phasen Φ einen maximalen Wert. Die Optimierung einer zufälligen Startverteilung von Phasen wird durch die Maximierung von $\delta S(\Phi)$ erreicht. Ein unverwechselbares Merkmal aller Funktionen vom Typ Patterson ist ein starkes Maximum im Ursprung. Die Differenzsummenfunktion erhält einen großen positiven Wert, wenn ein falscher Satz Phasen ein einzelnes starkes Maximum in $\delta P(\mathbf{u}, \Phi)$ erzeugt. Dieses Problem wird behoben, wenn in der Betragsfunktion $\delta P(\mathbf{u}) |E(\mathbf{h})|$ durch den Koeffizient $|E(\mathbf{h})| - \langle |E(\mathbf{h})| \rangle$ modifiziert wird.

$$\delta S'(\Phi) = \sum_{\mathbf{h}} (|E(\mathbf{h})| - \langle |E(\mathbf{h})| \rangle) |E(\mathbf{h}, \Phi)| \quad (3.58)$$

Mit dem optimierten Satz Phasen Φ wird schliesslich mittels der Fouriertransformation (Gl. 3.47) eine Karte der Differenzelektronendichte $\Delta\rho$ berechnet. Herr X. Torrelles hat für die Strukturanalyse der Adsorbatsysteme Sb/Ge(113) und Bi/Ge(113) aus den experimentellen "in-plane"-Beugungsintensitäten Karten der Elektronendichten berechnet, gezeigt in Abbildung 5.7 und 5.28. Die Karten zeigen die Differenzelektronendichten projiziert in die Oberflächenebene.

3.3.4.2 Phasenbestimmung durch Umweganregung

Obwohl für kleine Kristalle, Mosaikkristalle und Kristalloberflächen die kinematische Näherung (einfach Streuung,...) für die Berechnung der Beugungsintensitäten gültig ist, lassen sich unter speziellen Nebenbedingungen Mehrfachstreueneffekte beobachten. In diesem Kapitel wird als Beispiel dafür die Umweganregung durch Dreistrahlinterferenz betrachtet. Dieser Effekt hat in der Kristallographie einen besonderen Stellenwert, da er bei der klassischen Beugung an Kristallen zur Bestimmung der Phaseninformation verwendet wird [Wec97]. Im Rahmen der Röntgenmessungen für diese Arbeit, konnte erstmals der

Effekt der Umweganregung durch Dreistrahlinterferenz an Oberflächenreflexen beobachtet werden [Kag00].

Bei der klassischen Zweistrahlinterferenz interferiert die einfallende Welle mit der am Kristall gebeugten Welle (Gl. 3.2). Die Beugungsbedingung ist dann erfüllt, wenn Anfangs- und Endpunkt des Beugungsvektors (Gl. 3.3) gleichzeitig auf der Ewaldkugel liegen (Abb. 3.12, Beugungsvektor \vec{h}). Wird zusätzlich noch eine zweite Beugungsbedingung erfüllt, tritt der Fall der Dreistrahlinterferenz ein. Das bedeutet, daß zwei Reflexe die Ewaldkugel schneiden (Abb. 3.12). Bei den hier vorgestellten Messungen wurden ein Oberflächen-

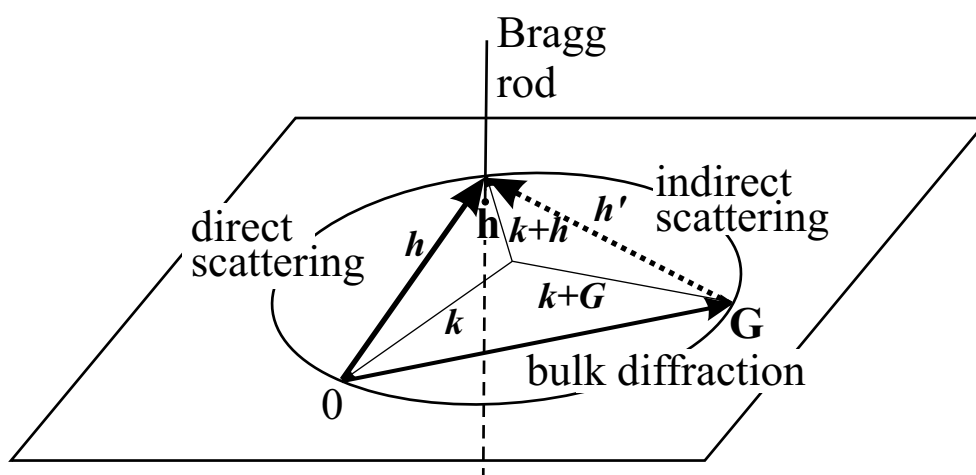


Abbildung 3.12: Abbildung der Geometrie für die Dreistrahlinterferenz unter Berücksichtigung von Bragg- und Oberflächenreflexen. Die Ewaldkugel (Radius: $k = 2\pi/\lambda$) schneidet den Ursprung des reziproken Raums, den Braggreflex mit dem Beugungsvektor \vec{G} und den Oberflächenreflex mit dem Beugungsvektor \vec{h} . Die Intensität des Überstrukturreflexes (\vec{h}) wird durch die Interferenz der direkt gestreuten Welle $E(\vec{h})$ mit der über den Volumenreflex gestreuten Welle $E(\vec{h}')$ bestimmt

und ein Volumenbraggreflex simultan angeregt. Die an den Volumennetzebenen gebeugte Welle $E(\vec{G})$ regt einen weiteren Oberflächenreflex ($\vec{h}' = \vec{h} - \vec{G}$) an. Die Intensität des Überstrukturreflexes (\vec{h}) wird durch die Interferenz der direkt gestreuten Welle $E(\vec{h})$ mit der über den Volumenreflex gestreuten Welle $E(\vec{h}')$ bestimmt:

$$I(\vec{h}) = |E(\vec{h}) + E(\vec{G} + \vec{h}')|^2 \quad (3.59)$$

Diese Art der Anregung wurde von Renninger bereits 1937 beobachtet und als Umweganregung bezeichnet [Ren37].

Um dynamische Effekte exakt zu beschreiben, müssen im Allgemeinen die Maxwellgleichungen gelöst werden. Im Fall der Umweganregung, kann jedoch die exakte Lösung sehr

gut mit dem Ansatz (3.59) approximiert werden [Kag00, Wec97]:

$$I(\vec{h}) = |k_1 F(\vec{h}) + k_2 F(\vec{h} - \vec{G}) E(\vec{G})|^2 \quad (3.60)$$

$$\begin{aligned} &= k_1^2 |F(\vec{h})|^2 + k_2^2 |F(\vec{h} - \vec{G})|^2 |F(\vec{G})|^2 |R_G|^2 \\ &\quad + 2 k_1 k_2 |F(\vec{h})| |F(\vec{h} - \vec{G})| |F(\vec{G})| |R_G| \cos(\alpha_G + \delta + \nu) \end{aligned} \quad (3.61)$$

$$\Phi = \alpha_G + \alpha_{h-G} - \alpha_h : \text{Phasentriplett}$$

$$\delta = \alpha_{h-G} - \alpha_h$$

$$E(\vec{G}) = F(\vec{G}) R(\vec{G})$$

$$R(\vec{G}) = |R_G| e^{i\nu} : \text{Reflektivität}$$

$$|R_G| = \frac{|E_G|}{|E_0|}$$

$$\nu = \varphi, \quad \text{für } \text{Re}(E_G/E_0) > 0$$

$$\nu = \varphi + \pi, \quad \text{für } \text{Re}(E_G/E_0) < 0$$

mit

$$\varphi = \arctan[\text{Im}(E_G/E_0)/\text{Re}(E_G/E_0)]$$

Im Gegensatz zur Zweistrahlinterferenz bleibt bei der Umweganregung die Phaseninformation der Strukturaktoren in Form sogenannter Phasentriplets $\Phi = \alpha_G + \alpha_{h-G} - \alpha_h$ erhalten. Als Vorteil für die Oberflächenkristallographie erweist es sich, daß die Volumenstruktur bekannt ist und somit auch die Strukturaktoren $F(\vec{G})$. Nach der Festlegung des Ursprungs der Einheitszelle sind damit auch die dazugehörigen Phasen α_G bekannt. Die Phasendifferenz $\delta = \alpha_{h-G} - \alpha_h$ ist unabhängig vom Ursprung und kann durch ein Beugungsexperiment bestimmt werden.

In der 3D-Kristallographie wird dafür die Beugungsbedingung für den direkten Reflex eingestellt, um anschliessend durch Drehung um den Beugungsvektor \vec{h} die Messung durchzuführen (Ψ -Scan). Für diese Art der Messung wird ein Ψ -Kreis-Diffraktometer verwendet. Es benötigt, um die Beugungsbedingung während des Ψ -Scans aufrecht zu erhalten, zwei Kreise mehr als ein gebräuchliches 4-Kreis-Diffraktometer. Da die Beugungsbedingung für den Primärreflex während des Ψ -Scans nicht verändert wird, bleibt die gemessene Intensität solange konstant, bis die zweite Beugungsbedingung eintritt. Erst wenn ein zusätzlicher Braggreflex die Ewaldkugel schneidet, bewirkt der Interferenzterm in Gleichung 3.61 eine Modulation der Intensität. Die Form der Modulation wird durch das Phasentriplett Φ bzw. an der Oberfläche durch die Phasendifferenz δ bestimmt. Zur Verdeutlichung werden in Abbildung 3.13.a simulierte Ψ -Scans mit vier verschiedenen Werten für δ dargestellt. Es ist leicht zu erkennen, daß der Intensitätsverlauf charakteristisch für die Triplettphase ist und sich somit sehr gut für eine direkte Messung der Phasen eignet. Durch den streifenden Einfall ist es aber in der Oberflächenröntgenbeugung nicht möglich Ψ -Scans durchzuführen. Für Inplane-Reflexe zum Beispiel liegt der Beugungsvektor in der Oberflächenebene. Aus Abbildung 3.12 wird klar, daß bei einer Rotation um den Beugungsvektor \vec{h} der Einfallswinkel geändert wird. In der Oberflächenröntgenbeugung ist man auf die Ψ -Scans nicht angewiesen, es durchdringen immer einige Gitterstäbe die

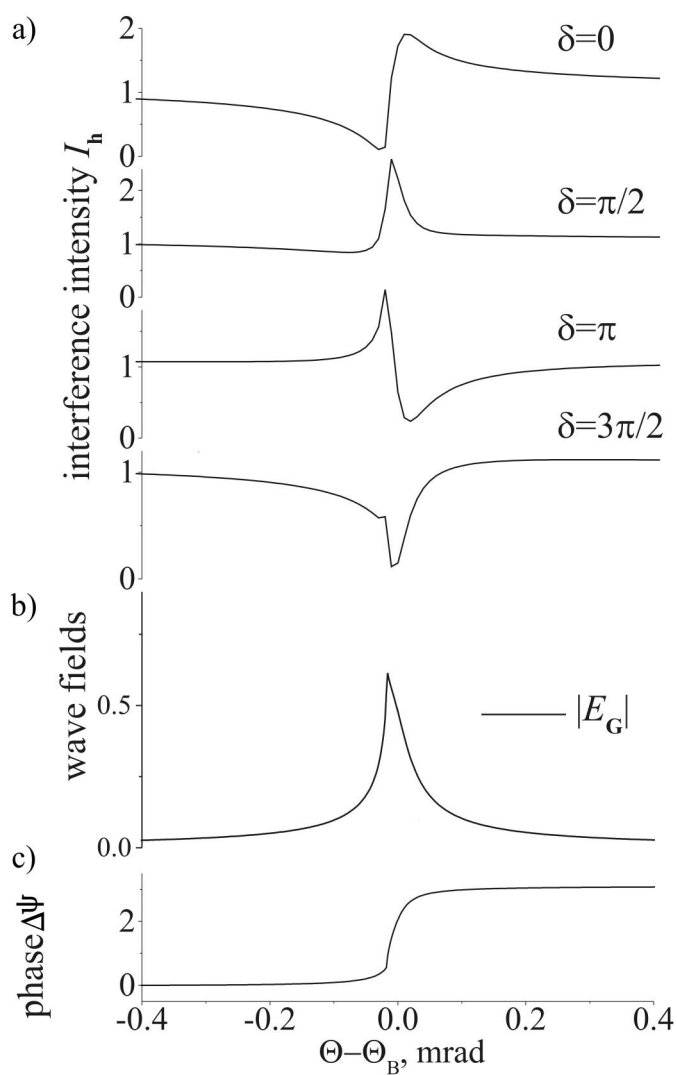


Abbildung 3.13: a) Simulierte Intensitäten I_h für verschiedene Werte des Phasentriplets Φ bzw. der Phasendifferenz δ . Die Intensitäten sind gegen die Abweichung zum Braggwinkel des Volumenreflexes $\Delta\Psi$ aufgetragen. b) Amplitude der an den Volumennetzebenen gebeugten Welle $E(\vec{G})$ c) Phasendifferenz ν zwischen der gebeugten Welle E_G und der Primärwelle E_0 .

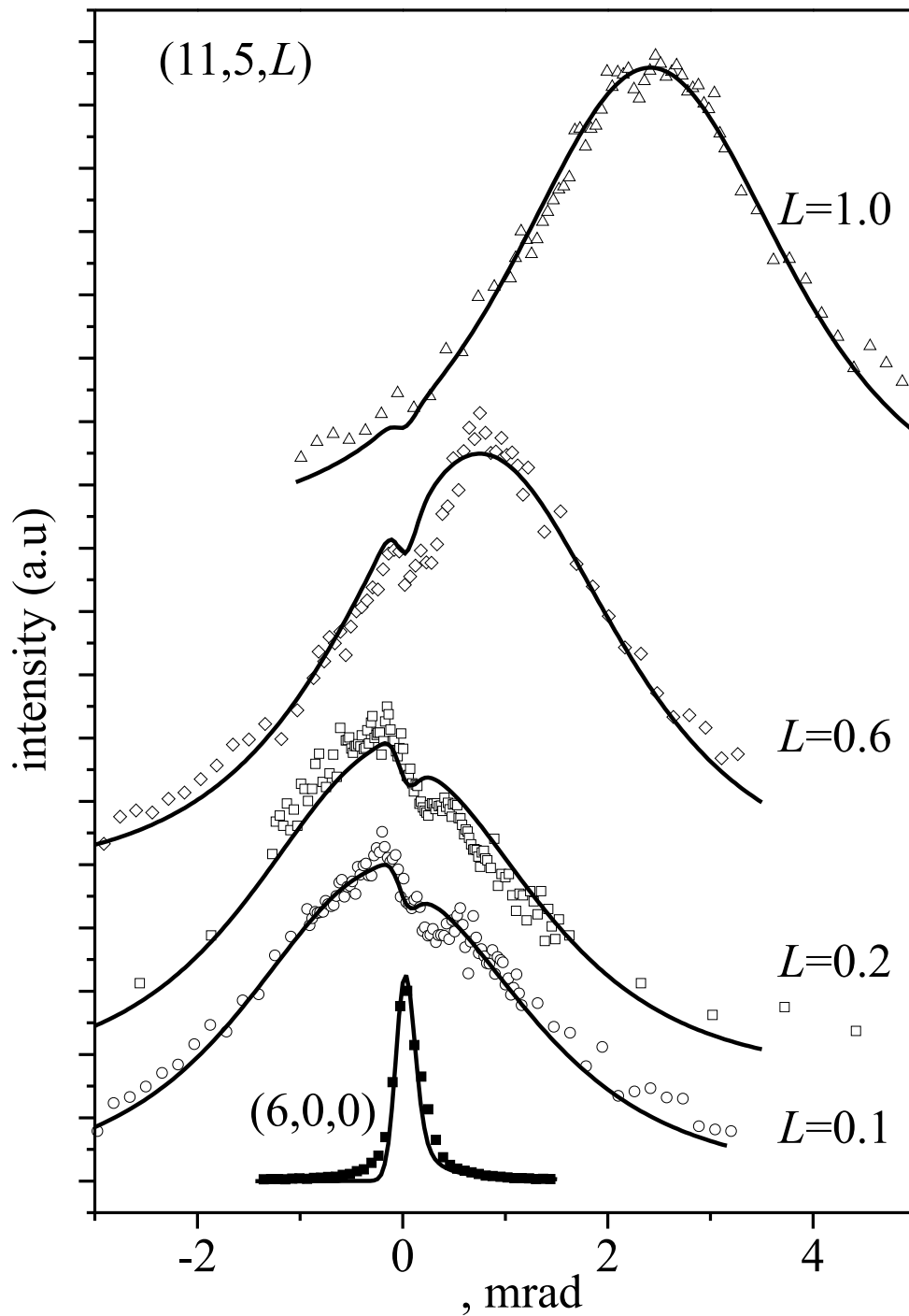


Abbildung 3.14: Intensitäten des Braggreflexes (200) und der Oberflächenreflexe entlang des $(11/3 \ 5 \ L)$ -Stabes gemessen in der Dreistrahlbedingung an der $c(3 \times 1)$ -Rekonstruktion der reinen $\text{Ge}(113)$ -Oberfläche mit der Wellenlänge $\lambda = 1.353 \text{ \AA}$.

Ewaldkugel. Somit werden immer Oberflächenreflexe angeregt, wenn ein Braggreflex die Ewaldkugel schneidet. Die Messungen für die Dreistrahlinterferenz an Oberflächenreflexen wurden ebenfalls wie die Messungen für die Strukturanalysen an der Wigglerbeamline W1 im Hasylab durchgeführt. Die $c(3 \times 1)$ -Rekonstruktion der reinen Ge(113) eignete sich sehr gut für diese Messungen, da die Struktur der Rekonstruktion erst kürzlich gelöst wurde [Vog98]. Mit den Phasentriplets, die aus dem Strukturmodell bestimmt wurden, können Meßkurven simuliert werden, um sie mit den experimentellen Scans zu vergleichen.

Die Halbwertsbreite eines Oberflächenreflexes wird durch die mittlere Domänengröße an der Oberfläche bestimmt und ist deshalb sehr viel größer als die eines Braggreflexes. Für perfekt geordnete Kristalle wie Silizium oder Germanium, wird die Halbwertsbreite des Braggreflexes im Experiment durch die Divergenz des Primärstrahls bestimmt. Die experimentell bestimmte Halbwertsbreite des Oberflächenreflexes (2.6 mrad) war bei den Messungen eine Größenordnung größer als die des Braggreflexes (0.2 mrad).

Für das erste Experiment wurde für die Umweganregung der Inplane-Braggreflex (200) ausgewählt. Die Oberflächenreflexe entlang des $(11/3 \ 5 \ L)$ -Stabes wurden direkt (\vec{h} , Abb.3.12), während die Oberflächenreflexe entlang des $(5/3 \ 5 \ L)$ -Stabes indirekt (\vec{h}' , Abb.3.12) über den Braggreflex angeregt wurden. Die Wellenlänge $\lambda = 1.353 \text{ \AA}$ wurde gewählt, um für den Inplane-Oberflächenreflex eine nahezu koplanare Dreistrahlordnung zu erreichen. Zu Beginn der Messung wurde der Braggreflex mit einem ω -Scan, bei dem der Kristall um seine Oberflächennormale rotiert wurde, gemessen. Danach wurde der Detektor an die Position des Oberflächenreflexes bewegt, um anschliessend die Intensität mit ω -Scans für verschiedene L-Werte zu messen. Um statistische Fehler zu minimieren, wurde pro Meßpunkt 10 mal so lange, wie üblicherweise bei Messungen für Strukturanalysen, gemessen. Zusätzlich verringert sich die Unsicherheit in den Meßkurven durch Mittelung über mehrere Scans.

In Abbildung 3.14 sind in den Meßkurven für $L=0.1, 0.2$ und 0.6 ganz deutlich Einbuchtungen zu sehen. Die Positionen der Einbuchtungen sind unabhängig von L. Die Modulation der simulierten Meßkurven stimmt sehr gut mit der Modulation in den experimentellen Kurven überein. Die Phasendifferenz δ zwischen dem $(11/3 \ 5 \ L)$ - und dem $(5/3 \ 5 \ L)$ -Reflex betragen $-63^\circ, -56^\circ$ und -22° für $L=0.1, 0.2$ bzw. 0.6 . Bei der Berechnung der simulierten Scans, wurde auch die Divergenz des Primärstrahls (0.2 mrad parallel und 1 mrad senkrecht zur Oberfläche) berücksichtigt. Eine kleine systematische Verschiebung (0.1 mrad) der Position der Einbuchtung zwischen theoretischen und experimentellen Kurven kann beobachtet werden. Es konnte bis jetzt aber keine Erklärung dafür gefunden werden.

Der Braggreflex muß nicht unbedingt in der Oberflächenebene liegen, es ist genauso gut möglich, mit einem Out-of-plane-Braggreflex einen Oberflächenreflex indirekt anzuregen. In der zweiten Messung wurde der $(0\bar{4}1)$ -Braggreflex bei einer Wellenlänge von 1.2 \AA angeregt. Aus den möglichen Oberflächenreflexen wurde der $(\bar{1}/3 \ \bar{7} \ 2.33)$ -Reflex ausgewählt, um ihn direkt anzugeregen. Der Wert für L ergibt sich aus der Bedingung für die Dreistrahlinterferenz. Wie erwartet ist eine Einbuchtung in der Meßkurve zu sehen, wenn der Oberflächenreflex $(\bar{1}/3 \ \bar{3} \ 1.33)$ indirekt durch den Braggreflex angeregt wird (Abb. 3.15). Auch für diese Dreistrahlbedingung stimmt die theoretische Kurve sehr gut mit der

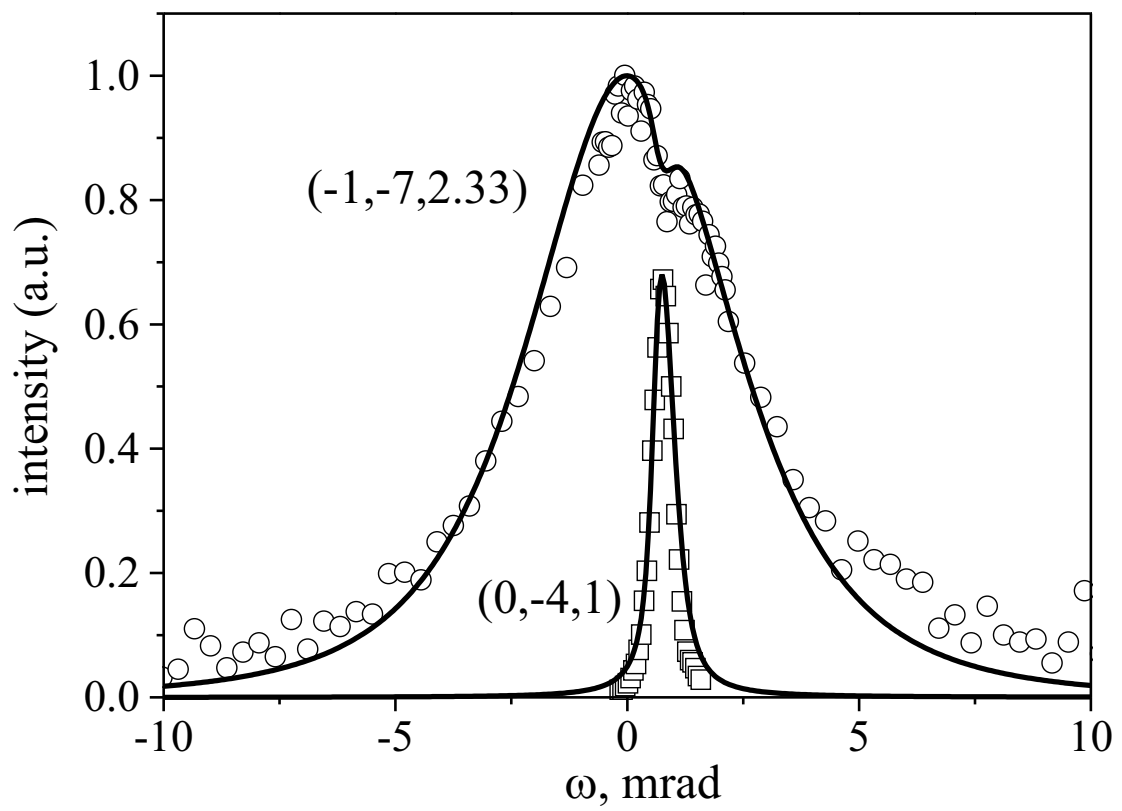


Abbildung 3.15: Intensitäten des Braggreflexes $(0\bar{4}1)$ und des Oberflächenreflexes $(\bar{1}/3 \bar{7} 2.33)$ der $c(3\times 1)$ -Rekonstruktion der reinen Ge(113)-Oberfläche, gemessen für die Dreistrahlbedingung mit $\lambda=1.2\text{\AA}$.

experimentellen Meßkurve überein.

Die Experimente haben gezeigt, daß der Effekt der Umweganregung auch an Oberflächenreflexen nachgewiesen werden kann. Die experimentellen Scans stimmten für alle Oberflächenreflexe sehr gut mit den theoretischen Kurven überein. Die Methode der Dreistrahlinterferenz hat das Potential, um mit ihr in Zukunft direkt die Phaseninformation zu bestimmen. Um Oberflächenstrukturen damit zu lösen bzw. deren Elektronendichten zu berechnen, benötigt man jedoch eine große Anzahl an Phasen. Um genügend Beugungsbedingungen in absehbarer Zeit mit einer hohen Genauigkeit messen zu können, werden aber intensive Strahlungsquellen wie die ESRF in Grenoble benötigt.

3.4 Auger Elektronen Spektroskopie

3.4.1 Auger Prozess

Die Augerelektronenspektroskopie (AES) ist eine der gebräuchlichsten Methoden zur Charakterisierung von Oberflächen. Die Energien der Augerspektren sind elementspezifisch. Diese Eigenschaft erlaubt es, die stöchiometrische Zusammensetzung eines oberflächennahen Bereichs zu untersuchen. Wie tief dieser Bereich ist, hängt von der inelastischen mittleren freien Weglänge (IMFP) der Augerelektronen ab. Die IMFP's sind elementabhängig und steigen mit der Energie an. Üblicherweise liegen die IMFP's zwischen 2 und 30 Å [Cum97]. In Abbildung 3.16 ist der Augerprozeß schematisch für einen KLL-Übergang dargestellt. Durch eine Anregung der inneren Schalen (im Beispiel K-Schale) wird ein Elektron entfernt. Die Anregung erfolgt überwiegend über hochenergetische Elektronen (3-10keV). Die Energie der anregenden Elektronen muß größer als die Bindungsenergie E_K des K-Schalen-Elektrons sein. Ein Elektron aus einem höheren Niveau (im Beispiel

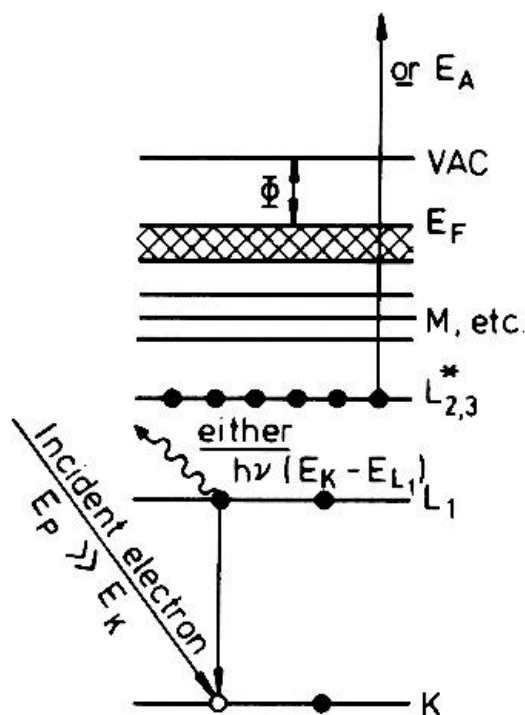


Abbildung 3.16: Schematische Zeichnung eines Augerübergangs, als Beispiel ein KLL-Augerübergang. Durch die Anregung der hochenergetischen Primärelektronen wird ein Rumpfelektron aus der K-Schale entfernt. Unter Energieabgabe füllt ein L₁-Elektron das entstandene Loch auf. Die Energie wird auf ein L_{2,3}-Augerelektron übertragen, welches das Atom verläßt. Die kinetische Energie des Augerelektrons ist charakteristisch für das beteiligte Atom [Bri87].

L₁-Niveau), wird unter Energieabgabe das entstandene Loch auffüllen. Die freiwerdende Energie des L₁-Elektrons kann in Form eines charakteristischen Röntgenquants oder an

ein weiteres Elektron abgegeben werden. Dieses sogenannte Augerelektron (im Beispiel aus dem $L_{2,3}$ -Niveau) verläßt durch den Energiegewinn das Atom und kann anschliessend detektiert werden. Die kinetische Energie des Augerelektrons läßt sich über die Bindungsenergien der beteiligten Elektronen berechnen:

$$E_{K,L_1,L_{2,3}} = E_K - E_{L_1} - E_{L_{2,3}} \quad (3.62)$$

Die Energien der Augerübergänge sind charakteristisch für die Atomsorte und ermöglichen dadurch eine Identifikation der Elemente in der Oberfläche. Diese qualitative Auswertung der Augerspektren wird häufig angewandt, um die Oberfläche nach Verunreinigungen zu überprüfen (Kohlenstoff, Sauerstoff etc.). Die Nomenklatur des Augerübergangs erfolgt über die beteiligten Elektronenschalen, im Beispiel: KLL-Übergang oder genauer ausgedrückt $KL_1L_{2,3}$ -Übergang. In dieser Arbeit wurden Ge MVV-, Sb MNN- und Bi NVV-Übergänge für die Analyse des Sb- und Bi-Wachstums herangezogen.

Die Augerelektronen wurden in dieser Arbeit mit einem Cylindrical Mirror Analysator (CMA) gemessen. Der Augerelektronenstrom für ein Element A bei einer Energie E_A ist proportional zu:

$$I_A \propto I_0 \int_0^\infty N_A(z) e^{-\frac{z}{\lambda_{IMFP}(E_A) \cos(\Theta)}} \quad (3.63)$$

- I_0 : Primärstrom des anregenden Elektronenstrahls
- N_A : Verteilung des Elements A
- λ_{IMFP} : inelastische mittlere freie Weglänge
- $E(A)$: Energie der Augerelektronen
- Θ : Emissionswinkel der Augerelektronen bzgl. der Oberflächennormalen
- z : Abstand senkrecht zur Oberfläche

Durch inelastische Streuprozesse wird der Fluß der Augerelektronen mit $e^{-\frac{l}{\lambda_{IMFP}(E_A)}}$ als Funktion des Abstands l vom Ort der Entstehung gedämpft. Die Gleichung 3.63 wird bei der quantitativen Auswertung von Augermessungen normalerweise nicht verwendet. Üblicherweise werden relative Intensitätsverhältnisse ausgewertet und mit Eichstandards verglichen. Weiterführende Informationen über die Grundlagen und die Auswertung in der Augerelektronenspektroskopie kann der Leser Ref. [Bri87] entnehmen. Mit den heutigen Augerspektrometern ist es möglich, den Augerelektronenstrom $I(E) \propto N(E)$ oder die Ableitung des Stromes nach der Energie $\frac{dI(E)}{dE} \propto \frac{dN(E)}{dE}$ zu messen (Abb. 3.17). Die Auswertung des differenzierten Signals ist eine gebräuchliche Methode. Ebenfalls sind die Referenzspektren in der differenzierten Form tabelliert [Hbk95]. In Abbildung 3.17 ist ein differenziertes Augerspektrum einer Ge(113)-Oberfläche dargestellt. Im Augerspektrum sind die vier Augerlinien zwischen 47eV und 108eV klar erkennbar. Zusätzlich befindet sich ca. 0.1 ML Sb auf der Oberfläche. Für die Auswertungen wurden die zwei Augerlinien bei 454 und 462eV herangezogen. Die Intensität eines Peaks in $N(E)$ ist proportional zu der Peak-zu-Peak-Höhe in der differenzierten Darstellung (Abb. 3.17 eingeschobenes Bild) [Bri87]. Die Intensitäten für die Analyse der Augerspektren wurden in dieser Arbeit auf diesem Weg bestimmt.

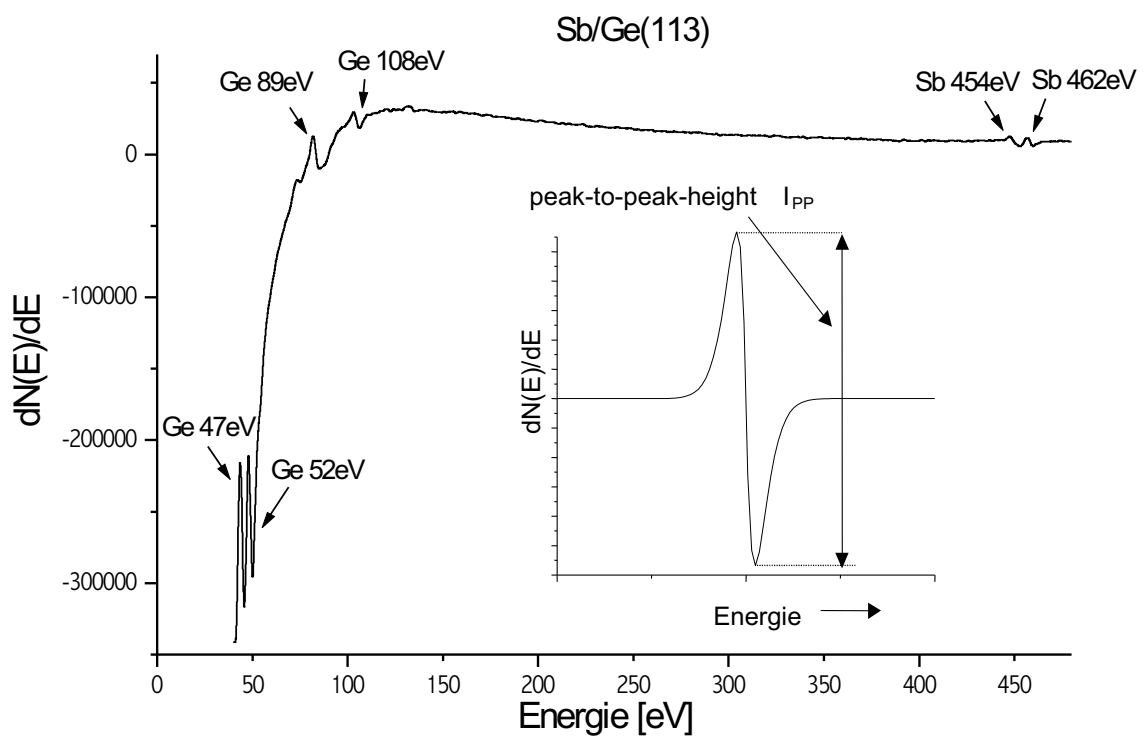


Abbildung 3.17: Spektrum des differenzierten Augersignals der mit ca. 0.1ML Sb belegten Ge(113)-Oberfläche. Für die Auswertung der bedeckungsabhängigen Augerkurven wird die Peak-zu-Peak-Höhe heran gezogen (kleines Bild).

3.4.2 Identifikation von Wachstumsmoden mit AES

Die Augerelektronenspektroskopie liefert auch Informationen über das heteroepitaktische Wachstum. Bei den Aufdampfexperimenten werden die Augerpeaks des Substrats und des Adsorbats beobachtet. Mit dem Ablagern des Adsorbats auf der Oberfläche steigt auch dessen Intensität des Augerpeaks. Im gleichen Maß wird die Oberfläche des Substrats bedeckt. Augerelektronen, die in Bereichen unter den Adsorbatsinseln entstehen, werden beim Durchgang durch die Adsorbatschicht gedämpft, die Intensität des Substratpeaks sinkt. Aus dem Verlauf der Intensitäten der Augerpeaks mit der Aufdampfzeit lassen sich Schlüsse über den Wachstumsmodus ziehen. In Abbildung 3.18 sind die Verläufe der Augerintensitäten für drei verschiedene Wachstumsmodi schematisch dargestellt. In den AS-t-Kurven sind die Augerintensitäten des Adsorbats (A) und des Substrats (S) gezeichnet. Die charakteristischen Verläufe der drei Modi sind sehr gut zu erkennen. Während des perfekten Lagen- oder Frank-van-der-Merwe-Wachstums (c) wird in der ersten Monolage das Substratsignal im selben Maße gedämpft wie das Adsorbatsignal ansteigt. Der Betrag der Steigung muß nicht identisch sein. Nach dem Vollenden der ersten Adsorbatschicht ist ein Knick in den AS-t-Kurven zu erkennen. Er resultiert daraus, daß das Substrat- bzw. das Adsorbatsignal aus der ersten Lagen durch die zweite Lage gedämpft wird. Jede weitere Monolage bewirkt einen weiteren Knick in der Kurve auf. Das Stranski-Krastanov-Wachstum (b) zeichnet sich durch eine komplett bedeckte Adsorbatschicht und darauf aufwachsenden 3D-Inseln aus. Die Augerintensitäten verhalten sich im submonolagen Bereich wie beim perfekten Lagenwachstum. Nachdem die erste Monolage geschlossen ist, erscheint ein Knick (q) der stärker ausgeprägt ist als im vorhergehenden Fall. Dieser resultiert aus den 3D-Inseln die sich jetzt bilden. Ein weiterer weniger ausgeprägter Knick (p) kann schon vorher auftreten. Eine mögliche Erklärung ist, daß ab diesem Punkt Inseln auf der ersten Adsorbatschicht zu nukleieren beginnen. Beim Volmer-Weber- oder 3D-Insel-Wachstum (a) wird das Substratsignal nur schwach gedämpft, während das Adsorbatsignal flacher ansteigt. Die Intensitätsverläufe der Augerkurven lassen sich durch geeignete Schichtverteilungen simulieren:

$$I_B = I_B^\infty \sum_{n=0}^{\infty} p_n \left(e^{\frac{-d}{\lambda_A(E_B) \cos(\theta)}} \right)^n \quad (3.64)$$

$$I_A = I_A^\infty \sum_{n=0}^{\infty} p_n \left[1 - \left(e^{\frac{-d_A}{\lambda_A(E_A) \cos(\theta)}} \right)^n \right] \quad (3.65)$$

I_X : Intensität des Substrat (B)- oder des Adsorbats (A)-Augerpeaks

p_n : Anteil der unbedeckten Fläche der n-ten Adsorbatschicht

Am Beispiel des Frank-van-der-Merwe-Wachstums wird im Folgenden erläutert, wie aus den obigen Gleichungen die Knicke folgen. Dieser Wachstumsmodus kann wie in Kapitel 3.3.2 bereits erwähnt als 2-Level-System betrachtet werden. Demnach ergibt sich: $p_0 = 1 - \Theta_1$ und $p_1 = \Theta_1$, bzw. wenn die erste Lage geschlossen ist: $p_1 = 1 - \Theta_2$ und $p_2 = \Theta_2$. Nach Einsetzen in Gleichung 3.65 ergibt sich für die normierte Intensität eines

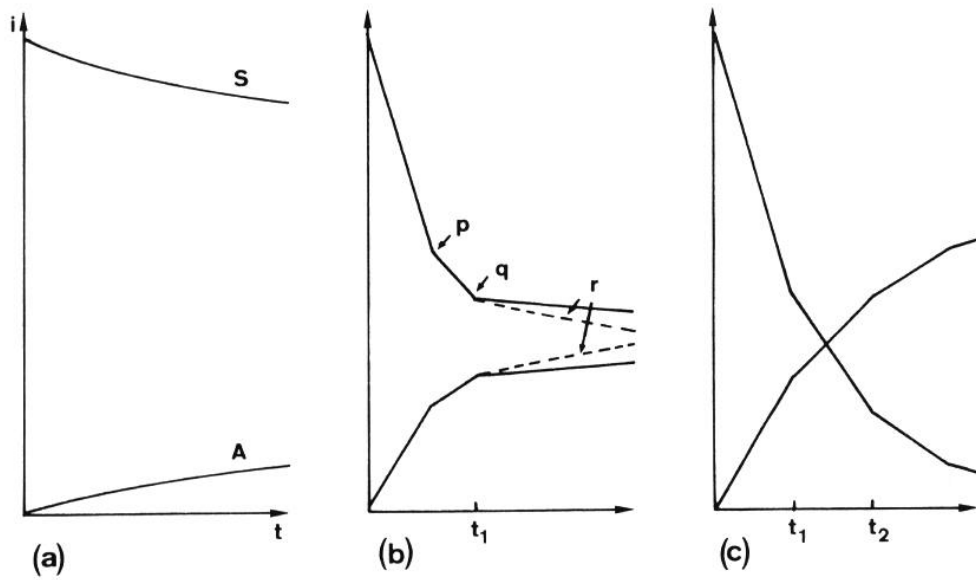
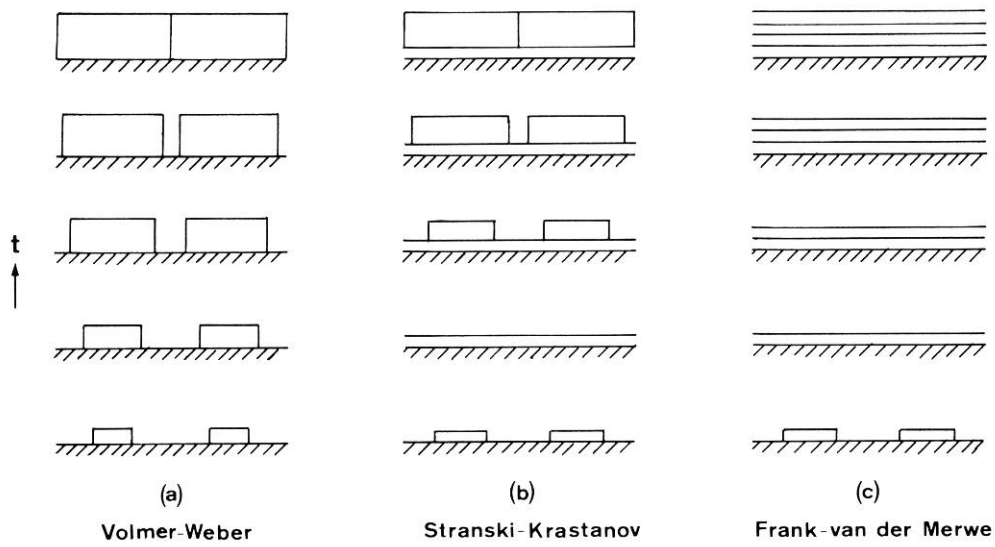


Abbildung 3.18: Schematische Zeichnungen für verschiedene Wachstumsmoden und ihren dazugehörigen iS - t -Kurven.

Adsorbataugerpeaks:

$$0\text{ML} < \Theta < 1\text{ML}$$

$$R = \frac{I_A}{I_A^\infty} = p_1(1 - \alpha) \quad (3.66)$$

$$= \Theta_1(1 - \alpha) \quad (3.67)$$

$$\alpha = e^{\frac{-d_A}{\lambda_A(E_A) \cos(\theta)}}$$

Die Intensität wächst innerhalb der ersten Schicht mit der Steigung $(1 - \alpha)$ an. Für die zweite Schicht ergibt sich:

$$1\text{ML} < \Theta < 2\text{ML}$$

$$R = \frac{I_A}{I_A^\infty} = p_1(1 - \alpha) + p_2(1 - \alpha^2) \quad (3.68)$$

$$= (1 - \alpha) + \Theta_2(\alpha - \alpha^2) \quad (3.69)$$

$$\alpha = e^{\frac{-d_A}{\lambda_A(E_A) \cos(\theta)}}$$

Die Steigung der Intensitätsgeraden beträgt in der zweiten Schicht $(\alpha - \alpha^2)$. Man sieht leicht, daß die Steigung jetzt flacher verläuft. Die Änderung der Steigung tritt exakt bei Vollendung der ersten Monolage auf.

Kapitel 4

Experimentelle Grundlagen

4.1 Aufbau der Meßapparaturen

4.1.1 UHV-Kammer

Die Vakuumsysteme der SPA-LEED-Kammer und des UHV-Röntgendiffraktometer basieren auf dem selben Aufbau. Eine Drehschieber-Vorpumpe und eine Turbo-Molekularpumpe sind über das Hauptventil mit der Meßkammer verbunden. Mit Einsatz der direkt angeflanschten Ionen-Getter- und Titan-Sublimationspumpe, stellt sich nach einer 24 stündigen Ausheizprozedur ein Basisdruck von $p = 8 \cdot 10^{-11}$ mbar ein.

Innerhalb der Meßkammer ist die Probe mit Molybdänhalteklammern auf der Molybdänheizplatte des Manipulators angebracht. Für Messungen bei tiefen Temperaturen ist es möglich, den Manipulator mit flüssigem Stickstoff zukühlen. Die Kristalloberfläche kann mit einer Ionenquelle durch Beschuß mit Edelgasionen (in der Regel Argon) gereinigt werden. Die Präparation der Aufdampfschichten erfolgt durch Verdampfen des Adsorbats aus einer Knudsenzellen (Sb, Bi, Pb, Ge) oder aus einem Elektronenstrahlverdampfer (Si).

An beiden Kammern befinden sich für die Charakterisierung der Kristalloberflächen je ein Quadrupolmassenspektrometer, ein CMA-Auger-Elektronenspektrometer und ein "Back-View"-LEED-System. Zusätzlich befindet sich für die Reflexprofilanalyse an der SPA-LEED-Kammer ein hochauflösendes LEED-System (SPA-LEED) mit einer LaB_6 -Kathode.

4.1.2 UHV SPALEED-Kammer

Die Beugung langsamer Elektronen (LEED) ist eine der ältesten und am häufigsten benutzen Methoden für Untersuchungen an Einkristalloberflächen. Typische Elektronenenergien liegen zwischen 10-300eV. In diesem Energiebereich besitzen die Elektronen auf Grund ihrer großen Wechselwirkung mit den Kernpotentialen eine geringe Eindringtiefe (5-20Å) [Hov86]. Durch diese geringe Eindringtiefe gestaltet sich der experimentelle Aufbau sehr einfach. Im allgemeinen Fall wird dabei die Elektronenkanone senkrecht vor dem Kristall positioniert. Die gestreuten Elektronen beobachtet man durch einen hinter der Kanone liegenden halbkugelförmigen Fluoreszenzschirm [Hen94]. Das Beugungsbild wird verzerrungsfrei auf den Leuchtschirm projiziert, wenn sich dessen Mittelpunkt in der Kristalloberfläche befindet. Von weiterem Vorteil erweist sich, daß bei senkrechtem Ein-

fall des Elektronenstrahls das Beugungsbild die Symmetrie der Oberfläche widerspiegelt. Aus diesen Gründen hat sich LEED als eine der Standardmethoden für die Charakterisierung von Oberflächenstrukturen etabliert. Erschwerend für Strukturanalysen erweist sich allerdings die Mehrfachstreuung der Elektronen. Für eine korrekte Berechnung der Intensitäten, muß wegen des großen Wirkungsquerschnitts der Elektronen, immer die Mehrfachstreuung berücksichtigt werden.

Das SPA-LEED-System besteht aus einer 4-Gitter-LEED-Einheit mit einem "Back-View-Screen", die einen schnellen Überblick über das LEED-Bild ermöglicht (Abb.4.1). Eine kompakt gebaute Elektronenkanone ist hinter dem Leuchtschirm entlang der Mittelachse des SPA-LEED-Systems positioniert. In dem Leuchtschirm befindet sich eine Öffnung mit $100\mu\text{m}$ Durchmesser, hinter der ein Elektronendetektor (Channeltron) angebracht ist. Vor der LEED-Optik befindet sich eine Anordnung von elektrostatischen Ablenkplatten (Oktopolplatten), mit deren Hilfe man das LEED-Bild vor der Channeltronöffnung verschieben kann. Zwischen den Oktopolplatten und der Probe befindet sich zusätzlich eine Eintrittslinse mit der die Elektronen auf den Kristall fokussiert werden.

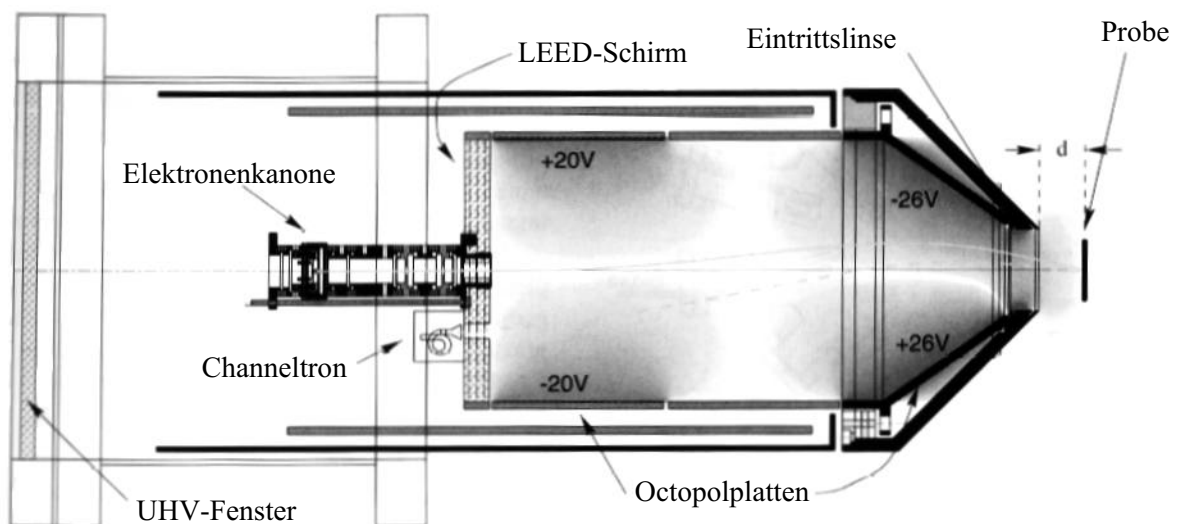


Abbildung 4.1: *Abbildung der SPA-LEED-Optik. Im Gegensatz zu einem konventionellen LEED-System werden die Elektronen mit elektrostatischen Ablenkplatten (Oktopolplatten) so abgelenkt, daß sie mit dem Elektronendetektor (Channeltron) gemessen werden können.*

Die Messung eines LEED-Reflexprofils erfolgt nicht vom Leuchtschirm mit einer Videokamera, wie es mit einem konventionellen LEED-System üblich ist, sondern in dem der LEED-Reflex mit Hilfe der Oktopolplatten vor dem Channeltron bewegt wird. Dadurch lassen sich eindimensionale Linienprofile wie auch zweidimensionale Reflexprofile mit einer sehr viel größeren Genauigkeit messen als mit einem Video-LEED-System. Um größere Strukturen in der Morphologie der Oberfläche bestimmen zu können, kann mit Hilfe der elektronischen Linse eine Transferweite von über 1500\AA erreicht werden.

4.1.3 UHV Oberflächenröntgendiffraktometer

Die Röntgenmessungen in dieser Arbeit wurden mit dem kürzlich fertig gestellten Oberflächendiffraktometer der Oberflächengruppe des Instituts für Kristallographie und Angewandte Mineralogie durchgeführt [Alb99].

Diffraktometergeometrie

Das Prinzip dieses Instruments basiert auf einem 6-Kreis-Diffraktometer, welches im z-Achsenmodus betrieben wird [Loh93]. Die prinzipielle Anordnung der Diffraktometerkreise ist in Abbildung 4.2 dargestellt. Der Kristall ist innerhalb der Vakuumkammer so angeordnet, daß der einfallende Röntgenstrahl nahezu parallel über die vertikal ausgerichtete Oberfläche streift. Mit den Kreisen χ_x und χ_y läßt sich die Oberflächennormale parallel zur Drehachse von ω ausrichten. Durch Drehung um die Oberflächennormale werden mit sogenannten ω -Scans ($0^\circ \leq \omega \leq 360^\circ$) die Reflexe gemessen. Die ω -Bewegung wird über einen differentiell gepumpten Drehflansch in das Vakuum übertragen. Durch diesen Mechanismus wird eine hohe Winkelauflösung von 0.001° erreicht. Zwei weitere Kreise stehen für die Positionierung des Detektors zur Verfügung. Der Detektor wird in der Kristallebene mit dem δ -Kreis ($0^\circ \leq \delta \leq 150^\circ$) und für Out-of-plane-Messungen mit dem γ -Kreis ($0^\circ \leq \gamma \leq 90^\circ$) bewegt. Der maximal meßbare senkrechte Impulsübertrag q_z wird bei diesen Detektorkreisen nur durch die Wellenlänge λ ($q_{z,max} \approx 2\pi/\lambda$) und für Synchrotronstrahlung zusätzlich durch den Polarisationsfaktor beschränkt. Um das Untergrund-zu-Signal-Verhältnis zu verbessern, trifft der Primärstrahl unter einem sehr flachen Winkel ($\alpha_i \approx \alpha_c$: kritische Winkel der Totalreflektion) auf die Oberfläche. Der Einfallswinkel α_i wird durch Drehen des ganzen Diffraktometers um die μ -Achse (verläuft durch die Probenoberfläche) eingestellt.

In Abbildung 4.3 ist schematisch der Zusammenhang zwischen den Drehkreisen des Diffraktometers und der Position im reziproken Raum dargestellt. Mit den beiden Detektorkreisen (δ , γ) wird der Detektor an der Stelle positioniert, an welcher der Gitterstab die Ewaldkugel schneidet. Die Drehung ω um die Oberflächennormale des Kristalls bewirkt eine Drehung des reziproken Raums um dessen Nullpunkt. Der Gitterstab bzw. die Stelle des Gitterstabs welche die Ewaldkugel schneidet wird dabei durch den Detektor bewegt. Alle Bewegungen des Diffraktometers (Rotationen und Translationen) werden computergesteuert mittels Schrittmotoren ausgeführt. Die Ansteuerung der Schrittmotoren erfolgt über das kommerziell erhältliche Diffraktometersteuerprogramm SPEC (Certified Scientific Software).

Detektor

Die Besonderheit dieses Oberflächendiffraktometers ist der im Vakuum angeordnete Röntgendetektor. Der Röntgenstrahl wird über ein kleines Berylliumfenster in die Vakuumkammer geführt. Im Gegensatz zu der üblichen Vorgehensweise, wird der gestreute Strahl nicht über ein Be-Fenster wieder aus dem Vakuum heraus geführt, stattdessen werden die Reflexe mit einem kompakten innenliegenden Detektor detektiert (Abb. 4.2 und 4.4). Der freie Platz vor der Probenoberfläche wird für die Montage von Aufdampfquellen

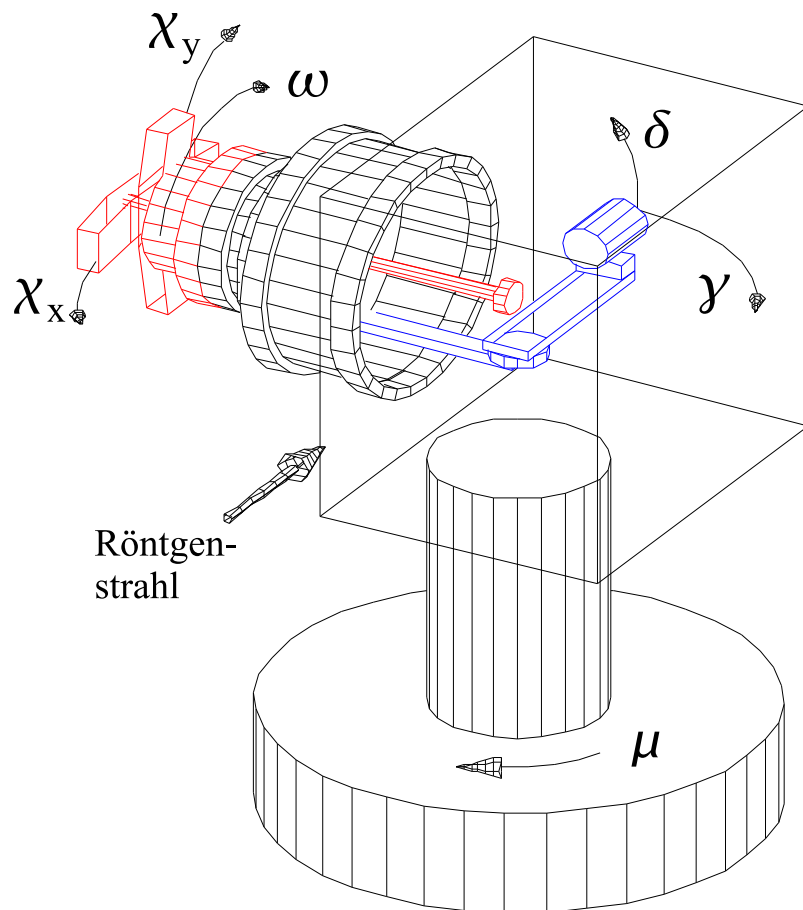


Abbildung 4.2: Prinzipzeichnung der 6 Diffraktometerkreise. Der Röntgendetektor befindet sich innerhalb der Vakuumkammer. Über Lineardurchführungen und Seilzügen wird die Bewegung der zwei Detektorkreise δ, γ von außen in das Vakuum übertragen. Der differentiell gepumpte Drehflansch ermöglicht eine präzise Bewegung des ω -Kreises. Mit der ω -Bewegung wird der ganze Goniometerkopf mitgedreht. Der Goniometerkopf ermöglicht mit den drei Translationsbewegungen (x, y, z) (nicht eingezeichnet) und den beiden χ -Kreisen eine genaue Ausrichtung der Probenoberfläche. Der Einfallswinkel α_i wird durch Drehung des kompletten Diffraktometers um die μ -Achse eingestellt. Der zugängliche Bereich der Diffraktometerkreise ist durch die Pfeile dargestellt.

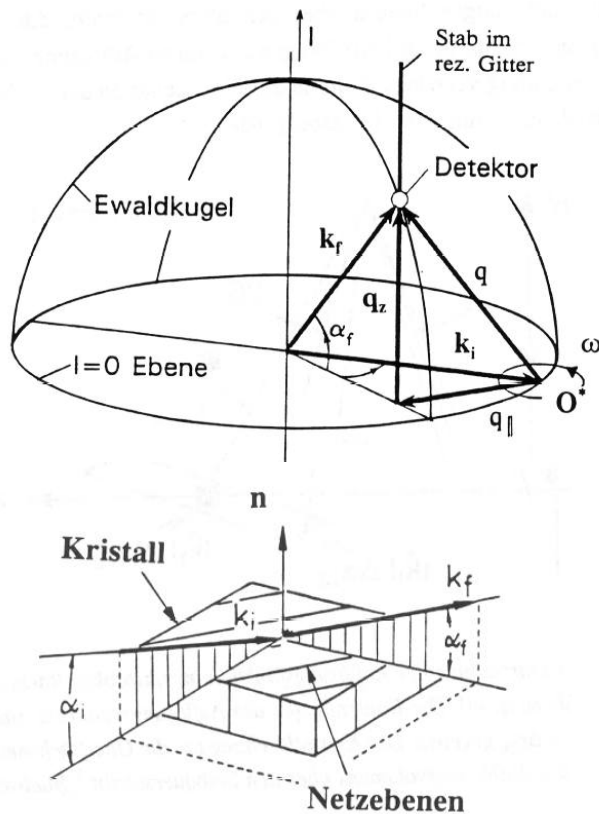


Abbildung 4.3: Schematische Zeichnung des reziproken Raums und der Zusammenhang mit den Diffraktometerkreisen. Mit den beiden Detektorkreisen δ , γ wird der Detektor an der Stelle positioniert, an welcher der Gitterstab die Ewaldkugel schneidet. Die Drehung ω um die Oberflächennormale des Kristalls bewirkt eine Drehung des reziproken Raums um dessen Nullpunkt. Der Gitterstab bzw. die Stelle des Gitterstabs, welche die Ewaldkugel schneidet, wird dabei durch den Detektor bewegt.

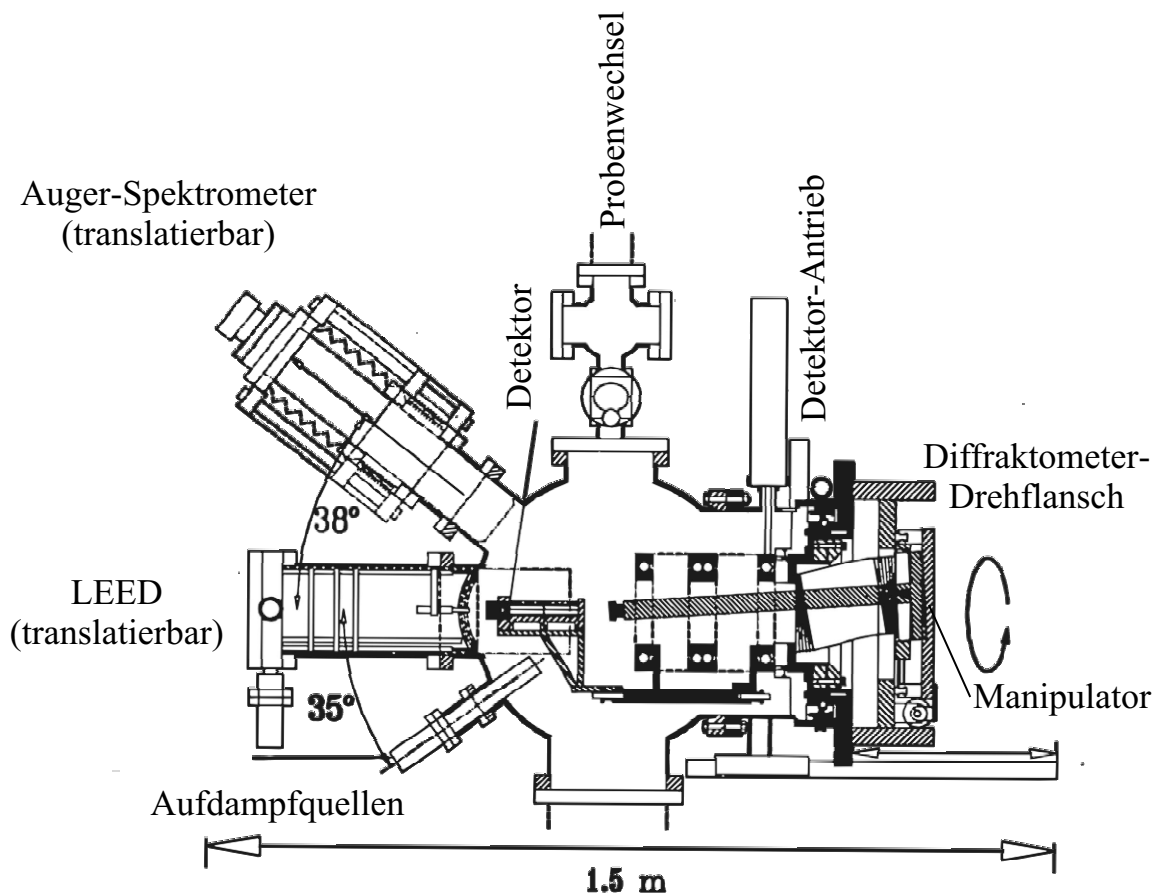


Abbildung 4.4: Zeichnung des UHV-Oberflächendiffraktometers (Pumpen nicht gezeichnet). Auf der linken Seite befinden sich ein LEED-System und ein Auger-Elektronenspektrometer. Diese beide Instrumente können mit einer Linearverschiebung vor die Kristalloberfläche bewegt werden. Der große Probenabstand des Auger-Spektrometers ermöglicht es insitu das Wachstum der Adsorbatschichten zu beobachten. Zusätzlich können mit dem Spektrometer durch Röntgenstrahlung induzierte Photo- oder Augerelektronen detektiert werden. Das Probenwechselsystem (oben) erlaubt es den Kristall zu wechseln, ohne das Vakuum zu zerstören. Dabei wird der Kristall über eine kleine separat gepumpte Vakuumkammer eingeschleust.

und weiteren Analysegeräte (LEED, AES) verwendet. Diese Bauweise ermöglicht es das Wachstumverhalten von Adsorbatschichten an der Oberfläche *in situ* zu beobachten. Die Out-of-plane-Bewegung des Detektors (γ -Kreis) wird hier auch nicht durch ein Be-Fenster begrenzt, der Detektorarm kann bis annähernd $\gamma \approx 90^\circ$ bewegt werden. Für eine hohe Auflösung der z-Positionen in einer Strukturanalyse ist es wichtig Intensitäten bis zu hohen Ausfallswinkeln (\Rightarrow großer senkrechter Impulsübertrag q_z) zu messen. Die Bewegungen der Detektorarme werden mit einer Genauigkeit von 0.02° über Lineardurchführungen und Seilzügen in das Vakuum übertragen.

An den Röntgendetektor werden bei dieser Bauart besondere Eigenschaften gestellt. Er muß vakuumtauglich sein und sollte möglichst kompakt sein. Der Röntgendetektor XR-100CR von AMPTEK Inc. erfüllt diese Anforderungen bestens. Der Detektor besteht aus einer Si-PIN-Photodiode und einem Feldeffekttransistor der als Vorverstärker dient. Diese beiden Bauelemente werden mit einem Peltierelement aktiv gekühlt. Zwei vor dem Röntgendetektor montierte Solerblenden beschränken den Akzeptanzwinkel (0.8° - 1°). Die Verwendung von Solerblenden erlaubt eine besonders kurze Ausführung des Detektorarms.

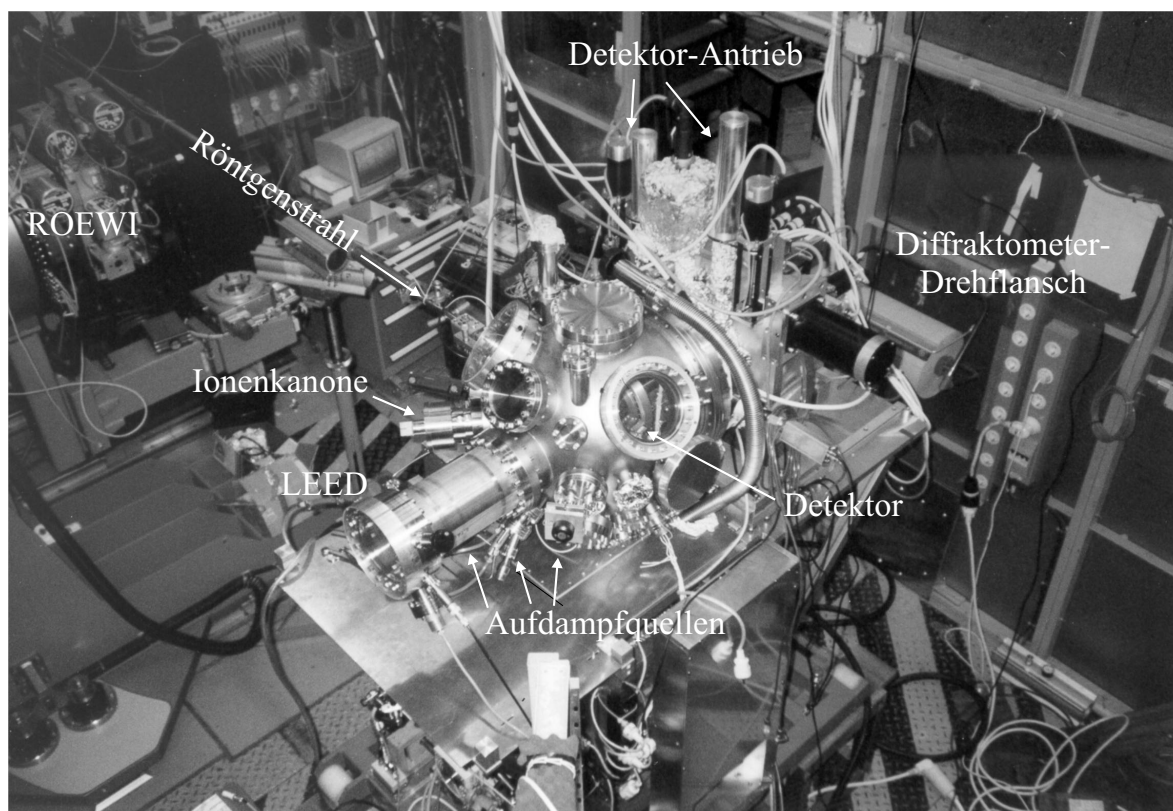


Abbildung 4.5: Das Oberflächendiffraktormeter am Meßplatz des Strahlrohrs W1 im Hasylab. Zum Zeitpunkt dieser Aufnahme waren das Auger-Elektronenspektrometer und das Probenwechselsystem noch nicht installiert. Im Hintergrund ist das fest installierte Multifunktionsdiffraktometer ROEWI zu sehen.

Röntgenquellen

Das Oberflächendiffraktometer kann sowohl an einem Synchrotron, als auch an einer Drehanode betrieben werden. Vormessungen und Präparationen werden im Labor des Instituts mit einer 18kW Rikagu Drehanode durchgeführt. Für Messungen wird das Diffraktometer mit Equipment nach Hamburg ins Hasylab transportiert. Das Diffraktometer wird dort am Meßplatz des Strahlrohrs W1 aufgebaut (Abb. 4.5). Hinter dem fest installierten Multifunktionsdiffraktometer ROEWI ist in der Meßhütte genügend Platz, um das Oberflächendiffraktometer aufzubauen. Als Strahlungsquelle steht ein 16 Pol Wiggler (34mm Gap) zur Verfügung. Das wellenlängeabhängige Maximum liegt für diesen Wiggler bei 1.2Å. Die Wellenlänge wird mit einem Si-Doppelmonochromator (Si(111) und Si(311)) eingestellt. Durch Verbiegen des zweiten Monochromatorkristalls kann der Primärstrahl auf die Probenoberfläche fokussiert werden.

Korrektur der Meßwerte

Die Meßgröße für eine Strukturanalyse ist die integrierte (totale) Intensität der Reflexe. Die mit den ω -Scans gemessene Reflexprofile müssen dazu integriert werden. Gewöhnlich werden die Meßkurven durch Anpassen eines theoretischen Linienprofils (Gauß, Lorentz, Voigt) oder durch Aufsummieren der einzelnen Meßpunkte integriert (Abb. 4.6) [Vli01]. Bevor jedoch die gemessenen integrierten Intensitäten für die Strukturanalyse verwendet werden können, müssen sie korrigiert werden. Die korrigierten Intensitäten berechnen sich wie folgt:

$$|F|_{hkl}^2 \approx I_{hkl,korr.} = \frac{I_{hkl}}{LPA} \quad (4.1)$$

mit L: Lorentzfaktor; P: Polarisationsfaktor; A: Flächenfaktor.

Der **Lorentzfaktor L** berücksichtigt die endliche Ausdehnung der Gitterpunkte, oder bei der Beugung an Oberflächen, die endliche Ausdehnung der Gitterstäbe. Die Länge des mit dem Detektor erfaßten Stabbereiches, sowie die Bewegung dieses durch die Ewaldkugel, sind abhängig von Größe und Orientierung des Beugungsvektors wie auch von der Divergenz des einfallenden und gebeugten Strahls. Ein analytischer Ausdruck, der diese Abhängigkeiten für die Meßgeometrie des verwendeten Diffraktometers korrigiert, ist in Ref. [Sch93] gegeben.

Der **Flächenfaktor A** normiert die gemessenen Intensitäten auf eine konstante Streufläche des Kristalls. Bei streifenden Einfall wird ein schmaler Streifen des Kristalls beleuchtet (die Breite des Streifens wird durch den Eintrittsschlitz definiert). Ist der Kristall nicht kreisrund, verändert sich die Größe der ausgeleuchteten Fläche mit der Drehung um die Kristallnormale. Zusätzlich muß berücksichtigt werden, daß sich der vom Detektor "gesehene" Bereich der Kristalloberfläche mit den beiden Detektorwinkel δ und γ ändert.

Die verwendete Synchrotronstrahlung ist senkrecht zur Kristalloberfläche (horizontal) polarisiert. Die gemessenen Intensitäten der Reflexe werden aufgrund des **Polarisationsfaktors P** mit zunehmenden Detektorwinkel γ schwächer. Bei $\gamma = 90^\circ$ kann deshalb

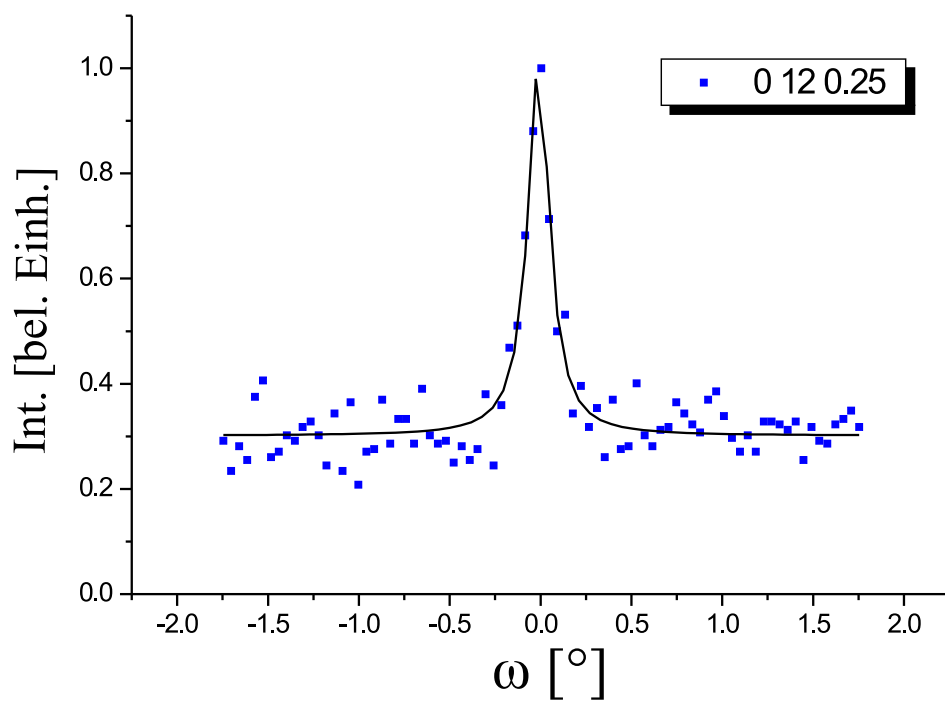


Abbildung 4.6: ω -Scan des (0 12 0.25)-Oberflächenreflexes. Die Intensität wird durch Anpassen einer Lorentzfunktion bestimmt.

keine Intensität gemessen werden. Für eine Strukturanalyse ist es deshalb notwendig die gemessenen Intensitäten bezüglich des Polarisationsfaktors zu korrigieren.

$$P = 1 - (\sin \alpha \cos \delta \cos \gamma + \cos \alpha \sin \gamma) \quad (4.2)$$

Meßfehler

Üblicherweise werden nicht nur die symmetrisch unabhängigen Reflexe gemessen, es empfiehlt sich auch mehrere symmetrisch abhängige Reflexe zu messen. Systematische Fehler können durch eine Fehljustierung des Kristalls, unterschiedlich gut präparierte Oberflächenbereiche oder eine sich während der Meßzeit verändernde Oberfläche verursacht werden. Über die Messung symmetrisch äquivalenter Datenpunkte ist es möglich, einen Fehler zu bestimmen, der sich aus einem statistischen und einem systematischen Anteil zusammensetzt. Nach einer Methode von Robinson [Rob94] wird die gesamte Meßinformation für die Bestimmung des systematischen Fehlers herangezogen. Zunächst wird bei diesem Verfahren für alle symmetrisch unabhängigen Reflexpositionen der Mittelwert der Intensitäten $I_{Mittl.}$ über alle zu diesen Positionen symmetrisch äquivalenten Reflexintensitäten I_i und der dazugehörige statistische Fehler $\sigma_{stat.}$ berechnet:

$$I_{Mittl.} = \left(\sum_{i=1}^N \frac{I_i}{\sigma_i^2} \right) / \left(\sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} \right) \quad (4.3)$$

$$\sigma_{stat.} = 1 / \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2}} \quad (4.4)$$

$$(4.5)$$

Die Standardabweichung $\sigma_{std.}$ berechnet sich aus dem Mittelwert der Quadrate und dem Quadrat des Mittelwerts:

$$\sigma_{std.} = \sqrt{\frac{N}{N-1} \left(\sum_{i=1}^N \frac{I_i^2}{\sigma_i^2} \right) / \left(\sum_{i=1}^N \frac{1}{\sigma_i^2} \right) - I_{Mittl.}^2} \quad (4.6)$$

Aus den M gemittelten Intensitäten mit den dazu gehörenden Standardabweichungen kann jetzt ein mittlerer relativer Fehler ϵ berechnet werden:

$$\epsilon = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M \frac{\sigma_{std.,j}}{I_{Mittl.,j}} \quad (4.7)$$

Es wird bei der Betrachtung der Fehler angenommen, daß der mittlere systematische Fehler auch für Reflexe gilt, für die keine äquivalente Reflexe gemessen wurden:

$$\sigma_{std.,n} = \sqrt{\sigma_{stat.,n}^2 + (\epsilon I_n)^2} \quad (4.8)$$

4.2 Präparation

4.2.1 Präparation an Luft

Die in dieser Arbeit verwendeten Proben wurden mit einer Diamantdrahtsäge parallel zur (113)-Ebene aus einem nicht dotierten Germaniumeinkristall gesägt. Anschließend wurde mit Siliciumcarbit und Diamantpaste die Proben plangeschliffen und poliert. Im nächsten Arbeitsschritt wurde dann die Oberfläche mit einer Ätzpolitur (Korngröße 0.25μ) chemopoliert. Aus der bearbeiteten Germaniumscheibe (3mm Dicke) wurden zum Schluß $10 \times 10 \text{mm}^2$ große Stücke geschnitten und seitlich eingeschlitzt. Die Abweichung der Oberfläche von der (113)-Ebene ließ sich mit einem Diffraktometer auf kleiner als 0.1° bestimmen.

4.2.2 Präparation im Vakuum

Nach dem Einbringen der Germaniumkristalle in das Vakuum reichten 2-3 maliger Argonionenbeschuß (500eV, 60min) bei einer Kristalltemperatur von 820K aus, um die ungeordneten Oberflächenschichten zu entfernen. Im weiteren Versuchsverlauf reichten 30 min Argonionenbeschuß aus, um Verunreinigungen von der Oberfläche zu beseitigen. Um die durch den Argonionenbeschuß aufgeraute Oberfläche ausheilen zu lassen, wird der Kristall 2-3 Stunden bei 1070K geheizt. Auf dem LEED-Schirm kann man nach dem Abkühlen, wie in der Literatur beschrieben, eine $c(3 \times 1)$ -Überstruktur erkennen. Durch sehr langsames Abkühlen ($1-5^\circ\text{C}/\text{min}$) erzielt man eine deutliche Verbesserung der Ordnung auf der Oberfläche. Anhand der Halbwertsbreite der Überstrukturreflexe, die im Rahmen der Strukturanalyse mit Röntgenbeugung gemessen wurden, konnte die mittlere Domänenengröße der $c(3 \times 1)$ -Rekonstruktion auf 2000\AA bestimmt werden [Vog98]. Die zur $p(3 \times 1)$ -Rekonstruktion gehörenden Reflexe sind mit einem normalen LEED-System nicht zu beobachten. Mit dem SPA-LEED jedoch erkennt man schwache breite Reflexe. Mit dem Einsatz der Domänenmatrixmethode ist es möglich aus den Reflexprofilen eine mittlere Domänenengröße von ca. 30\AA zu berechnen [Igl99].

Kapitel 5

Metalladsorption

5.1 Metalladsorbate auf Ge(113) und Si(113), eine Literaturübersicht

Bisher gibt es wenig publizierte Untersuchungen über die Adsorption von Metallen auf Ge- oder Si(113)-Oberflächen. Nur für die drei Adsorbatsysteme Ga/Ge(113), Sb/Si(113) und Pb/Si(113) wurden bisher Strukturmodelle vorgeschlagen. Bei den restlichen Systemen wurden lediglich mit LEED oder STM qualitativ die Überstrukturen bestimmt. Bei einigen wurde zusätzlich auch mittels AES oder XPS die Bedeckungen quantifiziert. In Tabelle 5.1 ist eine Übersicht über die bekannten Metalladsorbatsysteme dargestellt. In der Literatur werden in der Regel die Überstrukturen auf die schiefwinklige (1x1)-Einheitszelle bezogen. Die in der Tabelle verwendeten Bezeichnungen der Überstrukturen beziehen sich aber auf die rechtwinklige c(1x1)-Einheitszelle.

Ji et al. [Ji97] untersuchten systematisch mit LEED und AES die Adsorption der Gruppe-III-Metalle Al, In und Ga jeweils auf der Ge(113)- und der Si(113)-Oberfläche. Die Systeme In/Si(113), Al/Ge(113) u. Ga/Ge(113) bilden eine geordnete p(1x1)-Überstruktur ((1x2)-Überstruktur in der schiefwinkligen Aufstellung). Die Bedeckungen der Adsorbate liegen im Submonolagenbereich. Die selben Adsorbate aber auf der jeweils anderen Oberfläche (Ge \rightarrow Si, Si \rightarrow Ge) unterstützen die Bildung von Facetten. Durch die Adsorption von Ga und Al auf Si(113) zerfällt die Oberfläche vollständig in (112)-, (115)-, (013)- und (103)-Facetten. Das Aufdampfen von Indium auf Si(113) bewirkt aber nur eine teilweise Facettierung. Li et al. [Li95] fanden bei ihren STM-Messungen des Systems Ga/Si(113) ebenfalls (112)-Facetten. Zusätzlich konnten auch Facetten mit (116)-Orientierung gefunden werden. Die Autoren untersuchten auch die Adsorption von Zinn auf dieser Siliziumoberfläche. Sie beobachteten eine c(1x1)-Überstruktur ((1x1)-Überstruktur in der schiefwinkligen Aufstellung). Das Zinn wächst pseudomorph bis 6ML weiter.

In unserer Arbeitsgruppe untersuchte Alexander Iglesias im Rahmen seiner Dissertation [Igl00] das Wachstum von Blei auf Ge(113). Blei bildet ebenfalls eine c(1x1)-Überstruktur, wächst aber danach im Stranski-Krastanov-Modus weiter auf. Die Auswertung der SPA-LEED- und AES-Daten führten zu der Vermutung, daß sich das Blei nicht nur auf den Oberflächenplätzen, sondern auch auf Substitutions- oder Interstitialplätzen im Germaniumkristall befindet. Zusätzlich zu der c(1x1)-Überstruktur wurde auch eine in

Tabelle 5.1: Übersicht über die Metalladsorption auf Si- und Ge(113)

Lit.	Pb		In	Al	Ga	Sb	Sn
Si(113)							
[ZHA95]	LEED, EELS, AES, QKLEED	c(1x1) p(1x1)					
[Ji97]	LEED, AES		p(1x1)	Facett.	Facett.		
[Dab98]	STM, DFT					c(2x2)	
[An00]	LEED, XPS					c(1x1), p(1x1), c(2x2), c(2x10) c(1x10)	
[Li95]	STM						c(1x1)
Ge(113)							
[Igl00]	SPA-LEED, AES	c(1x1) inkom.					
[Ji97]	LEED, AES		Facett.	p(1x1)	p(1x1)		
[Gai97]	STM, LEED				p(1x1) c(13x1)		

[110]-Richtung uniaxial inkommensurable Überstruktur beobachtet. Martin Gierer interpretierte im Rahmen seiner Habilitationsarbeit [Gie01] die inkommensurable Überstruktur als eine Art Streifenphase. Mit einer zufällige Abfolge von 4Å und 6Å breiten Domänen mit unterschiedlichen Struktur Faktoren lassen sich die experimentellen Reflexprofile mit der Domänenmatrixmethode reproduzieren. Blei bildet auf Si(113) ebenfalls eine c(1x1)-Überstruktur [ZHA95]. Die Autoren konnten zusätzlich auch noch eine p(1x1)-Überstruktur beobachten. Den Strukturen wurde eine Bedeckung von 2ML Blei (c(1x1)) bzw. 1ML Blei (p(1x1)) zugewiesen. Die quantitative Auswertung der LEED-IV-Kurven mit quasikinematischen LEED-Rechnungen (QKLEED) ermöglichte den Autoren für die c(1x1)-Überstruktur ein Strukturmodell aufzustellen (Abb. 5.1.b). In diesem Modell adsorbiert das Blei auf dem (001)-artigen Substitutionsplatz. Die Bleiatome bilden dabei aber keine Dimere mit benachbarten Bleiatomen. Dieses Modell ergibt eine Bedeckung von 0.5ML Blei. Aufgrund der EELS- und AES-Daten schlossen die Autoren, daß die Differenz von 1.5ML Blei im oberflächennahen Bereich des Siliziumkristalls eine Art Gittergas bildet. Die Auswertung der LEED-IV-Kurven der p(1x1)-Überstruktur führte zu keinem befriedigenden Ergebnis.

Gai et al. [Gai97] untersuchten mit STM und LEED ebenfalls das System Ga/Ge(113). Die Autoren fanden zusätzlich zu der p(1x1)-Überstruktur eine c(13x1)-Überstruktur (in Matrixschreibweise: (8 -1 5 1) auf die schiefwinklige Aufstellung bezogen). Aus den STM-Bildern leiteten die Autoren für beide Strukturen Modellvorschläge ab. Die Hauptstrukturelemente beider Überstrukturen sind in diesen Modellen gleich (Abb. 5.1.c u. .f). Ein Galliumatom adsorbiert in jeder zweiten Doppelreihe auf dem (111)-artigen Substitutionsplatz (in Abb. 5.1.c mit **s** gekennzeichnet). Auf dem nächsten Adsorbatplatz (in Abb. 5.1.c mit **a** gekennzeichnet) bindet ein Germaniumatom. Es wird nur jeder zweite Adsorbatplatz in [332]-Richtung besetzt. In der übriggebliebenen Doppelreihe bilden die benachbarten (001)-artigen Germaniumatome Dimere (in Abb. 5.1.c mit **d** kennzeich-

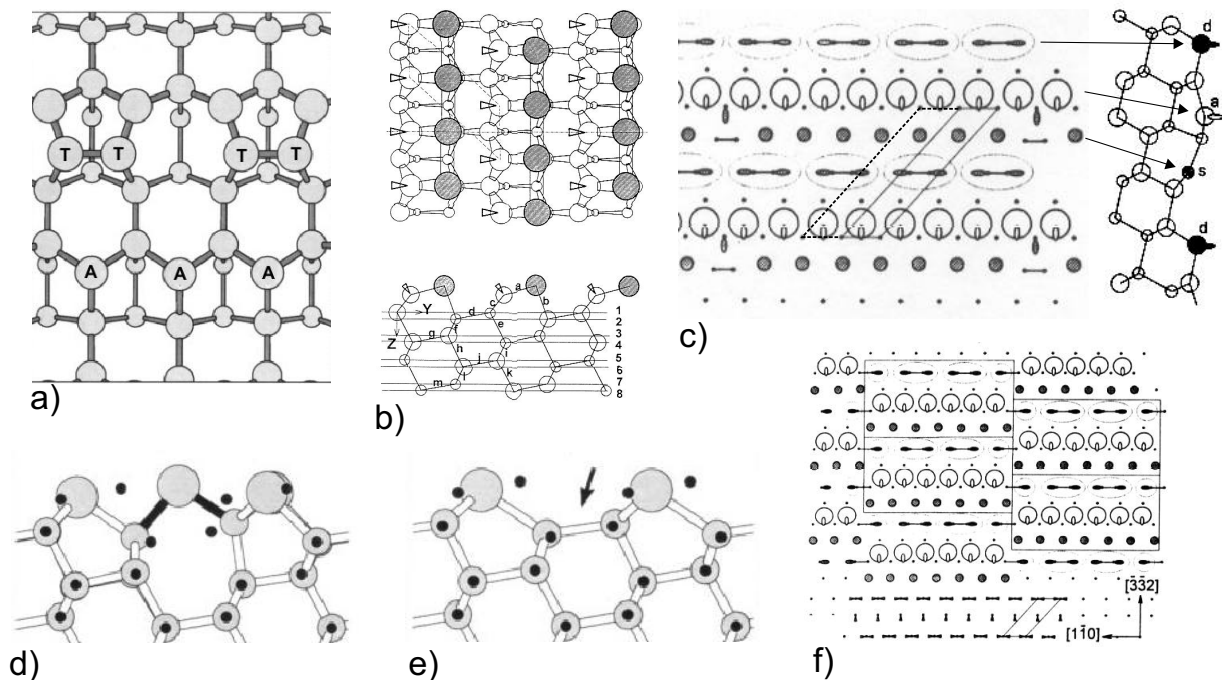
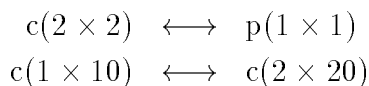


Abbildung 5.1: In der Literatur vorgeschlagene Modelle für Adsorbatstrukturen auf Ge- und Si(113)-Oberflächen. **a)** Modellvorschlag für die $c(2 \times 2)$ -Sb/Si(113)-Überstruktur [Müs96], [Wol96]: Für niedrige Bedeckungen (0.25ML) sitzt das Antimon auf dem Adsorbatplatz A. Durch Dimerisation zweier (001)-artiger Germaniumatome (T) wird ein Tetramer gebildet. Bei einem höheren Angebot an Sb (0.75ML) werden auch die 4 Tetramerplätze T von Antimon besetzt. **e)** Modellvorschlag für eine $c(1 \times 1)$ -Sb/Si(113)-Überstruktur. Antimon adsorbiert auf dem dreifachkoordinierten Adsorbatplatz. Alle offenen Si-Bindungen werden abgesättigt. Pfeil kennzeichnet gestreckte Si-Si-Bindung. **d)** Durch Aufbrechen dieser Bindung kann ein Atom auf diesen Interstitialplatz adsorbieren. Das eingeschobene Atom bildet mit einem Nachbaratom (sitzt im Bild dahinter) einen Dimer. Sowohl Sb als auch Si sind als Interstitialatome stabil. **b)** Strukturmodell der $c(1 \times 1)$ -Pb/Si(113)-Überstruktur: Blei adsorbiert auf dem (001)-artigen Substitutionsplatz (dunkelgrau schattiert), keine Dimerbildung. 1.5ML Blei befinden sich zusätzlich als Gittergas im oberflächennahen Bereich. **c)** Modellvorschlag für $p(1 \times 1)$ -Ga/Ge(113): Die vorgeschlagene Struktur ist eigentlich eine $c(2 \times 2)$ -Überstruktur (gestrichelt (2×2) in schiefwinkliger Aufstellung) oder eine $p(2 \times 1)$ -Überstruktur (siehe Text). Die Hauptstrukturelemente sind ein Germanium-Dimer (d), ein Germaniumatom auf dem Adsorbatplatz (a) und ein sp^2 -hybridisiertes Galiumatom auf dem Substitutionsplatz (s). Jedes achte Ga-Atom fehlt um Spannungen abzubauen. **f)** Die $c(13 \times 1)$ -Ga/Ge(113)-Überstruktur baut sich aus den Strukturelementen aus c) auf. 6 $p(1 \times 1)$ -Zellen bilden einen Block. Benachbarte Blöcke sind gegeneinander entlang $[3\bar{3}2]$ um eine halbe Zellenlänge verschoben.

net). Durch die Dimerbildung verdoppelt sich die Einheitszelle in $[1\bar{1}0]$ -Richtung (gestrichelt in Abb. 5.1.c). Weiter stellen die Autoren fest, daß jedes achte Galliumatom fehlt. In ihrem Modell bildet das Galliumatom eine planare sp^2 -Bindung. Dazu muß es in Richtung des Kristalls relaxieren. Die dadurch aufgebauten Druckspannungen sollen durch das Fehlen der Galliumatome abgebaut werden. Der Energiegewinn durch die Absättigung der offenen Bindungen konkuriert offenbar mit der Energieerhöhung durch den Aufbau von Spannungen. Die Autoren bezeichnen wegen den regelmässigen Fehlstellen die Überstruktur als "p(1x1)"-Überstruktur. Die Bedeckung für diese Oberfläche ist demnach 0.22ML. Im Modell für die c(13x1)-Überstruktur kann die Oberfläche mehr Gallium aufnehmen als in der p(1x1)-Struktur. Die Strukturelemente sind die gleichen wie für die p(1x1)-Zelle. Sechs p(1x1)-Zellen bilden einen Block, zwei dieser Blöcke sind um eine halbe Einheitszellenlänge in $[3\bar{3}2]$ -Richtung verschoben (Abb. 5.1.f). Aufgrund der Verschiebung der Blöcke kann die Druckspannung abgebaut werden, obwohl keine Galliumfehlstellen vorhanden sind. Aus der Abbildung. 5.1.c kann nicht eindeutig die Notation der Überstruktur abgeleitet werden. Durch die Verdopplung der Einheitszelle in $[1\bar{1}0]$ -Richtung ergibt sich eine (2x2)-Einheitszelle (schiefwinklig), welche in der orthogonalen Aufstellung als c(2x2)-Überstruktur bezeichnet wird. Die angegebene Einheitszelle ist nicht translationsinvariant. Die oberste Dimerreihe müsste um eine halbe Zellenlänge verschoben werden, damit die Translationinvarianz wieder hergestellt würde. Geht man davon aus, daß die Zeichnung der Struktur richtig ist, erhält man stattdessen eine p(2x1)-Überstruktur in der rechtwinkligen Aufstellung. Bei beiden Untersuchungen von Ga/Ge(113) [Ji97],[Gai97] konnten die Autoren im Beugungsbild nur eine p(1x1)-Überstruktur beobachten. Gai et al. erklären das Fehlen der Überstrukturreflexe damit, daß zu deren Intensität nur zwei Dimeratome beitragen. Zu den p(1x1)-Reflexen tragen aber 6 Atome bei. Die Autoren argumentieren, daß die Intensität der p(1x1)-Überstrukturreflexe dadurch eine Größenordnung stärker ist als die der nicht sichtbaren Reflexe.

Als Vertreter der Gruppe-V-Metalle wurde Antimon von An et al. [An00] und Dabrowski et al. [Dab98], [Wol96], [Müs96] auf Si(113) aufgedampft. An und Co-Autoren untersuchten mit LEED und XPS die aufgetretenen Überstrukturen und deren Bedeckungen. Bei Raumtemperatur wurde Antimon mit verschiedenen Bedeckungen ($\Theta_{sb} \leq 6.5\text{ML}$) auf die Kristalloberfläche gedampft und anschließend mit sukzessiven höher werdenden Temperaturen geheizt. Nach jedem Heizzyklus beobachteten die Autoren das Beugungsbild, um Überstrukturen zu identifizieren. Ab einer Temperatur von 470K tritt ein diffuses c(1x1)-Beugungsbild auf. Die Bedeckung hat sich auf etwas über 1ML verringert. Der Überschuss an Antimon desorbiert. Bei einer Temperatur von 670K hat sich die Struktur geordnet, es werden scharfe c(1x1)-Reflexe beobachtet. Die Bedeckung liegt hier bei einer Monolage. In einem Übergangsbereich zwischen 670K und 970K tritt eine Mischphase (p(1x1)+(2x)) auf, deren Bedeckung sich bis 0.7-0.8ML bei 970K verringert. Bei 970K beobachteten die Autoren dann eine gut geordnete c(2x2)-Überstruktur ((2x2) in der schiefwinkligen Aufstellung). Wird die Oberfläche noch höher geheizt (1070K), geht diese Struktur in eine fehlgeordnete c(2x10)-Struktur über. Die Bedeckung verringert sich hier wiederum. Diese Struktur wird von den Autoren als (2x5)-Überstruktur (schiefwinklige Aufstellung) bezeichnet. Die Überstruktur erlaubt aber keine Spiegelebene mehr. Dadurch treten zwei Spiegeldomänen auf. Die Oberfläche ist in $[3\bar{3}2]$ -Richtung fehlgeordnet. Die Fehlordnung spiegelt sich in den streifigen (2x)-Überstrukturreflexen wieder. Die bisher beschriebenen

Überstrukturen wurden alle bei Raumtemperatur gemessen. Bei 770K tritt eine reversibler Phasenübergang auf: ,



Die Autoren berichten weiter, daß bei einer Kristalltemperatur über 670K der Haftungskoeffizient für Antimon gegen null geht, wenn die Sättigungsbedeckung erreicht ist. Die Sättigungsbedeckung entspricht der Bedeckung der Überstrukturen aus den vorangegangenen Präparationen durch Heizen. Dieses Verhalten wurde auch bei der Adsorption auf niedrig indizierten Si- und Ge-Oberflächen festgestellt [Loh92].

Im Institut für Halbleiterphysik in Frankfurt (Oder) wurden eine Reihe von Modellvorschlägen für verschiedene Sb-Bedeckungen auf der Si(113)-Oberfläche publiziert [Dab98], [Wol96], [Müs96]. Die Autoren untersuchten das System Sb/Si(113) mit STM und DFT-Rechnungen. Auch hier wurde Antimon bei Raumtemperatur auf die Oberfläche gedampft. Die STM-Bilder wurden nach jedem Heizzyklus, mit sukzessiv höher werdender Temperatur, bei Raumtemperatur aufgenommen. Für die Berechnung der Oberflächenenergien wurden *ab initio* Rechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie (DFT) durchgeführt. Für die energetisch günstigsten Modelle simulierten die Autoren mit der Näherung von Tersoff und Hamann [Ter85] STM-Bilder, um sie anschließend mit den experimentellen STM-Bilder zu vergleichen. Nachdem Aufdampfen von 0.03ML Sb sind in den STM-Bildern zwei verschieden große Strukturen und Kombinationen aus ihnen zu sehen. Von den größeren Flecken nehmen die Autoren an, daß es sich um Sb₄-Cluster handelt. Die kleineren Flecken werden von den Autoren als Sb₃-Cluster interpretiert. Kleinere Strukturen konnten sie nicht beobachten, größere Agglomerate aus Sb₄- und Sb₃-Cluster dagegen schon. Der Großteil der aufgetretenen Strukturen sind Sb₄-Cluster, während die Sb₃-Cluster nur sporadisch vorkommen. Die Cluster liegen auf der Oberfläche. Nach dem Heizen bei 770K sind alle Sb-Cluster dissoziiert und vollständig in die Oberfläche eingebaut. Die Präparationen, bei denen die Antimonüberstrukturen durch Heizen geordnet werden, führten die Autoren ab Bedeckungen von 0.4ML durch. Bei allen Bedeckungen sind c(2x2)-Überstrukturen zu erkennen. c(1x1)-Einheitszellen treten dagegen nur an den Antiphasengrenzen zwischen zwei benachbarten c(2x2)-Domänen auf. Im Folgenden wird eine Übersicht der energetisch günstigsten Rekonstruktionen, welche die Periodizität der STM-Bilder erfüllen, wieder gegeben:

$\Theta_{Sb} \approx 0.25\text{ML}$: In Abbildung 5.1.a ist das als Adatom-Tetramer-Modell (AT) bezeichnete Modell schematisch dargestellt. Das Antimon adsorbiert auf einem Adsorbatplatz (A). Durch die Dimersisation zweier (001)-artiger Germaniumatome (T) wird ein Tetramer gebildet. Diese beiden Strukturelemente sind auch bei der reinen rekonstruierten Oberfläche die Hauptbestandteile. Der größte Unterschied besteht darin, daß unterhalb etwa jedem zweiten Tetramer ein Germanium-Interstitialatom sitzt (Abb. 3.5).

$\Theta_{Sb} = 0.5\text{ML}$: Durch Substituieren zweier Germanium-Tetrameratome ist es mit dem AT-Modell möglich, die Bedeckung von 0.5ML zu erreichen. Jedoch haben die DFT-Rechnungen ergeben, daß die Besetzung aller Adsorbatplätze mit einem Antimonatom (Ad-Atom-Modell) energetisch günstiger ist (Abb. 5.1.e). Bei dieser Anordnung werden alle offenen Bindungen abgesättigt. Ein Antimonatom besitzt 2 s- und 3 p-Elektronen. Das s-Orbital ist damit aufgefüllt und es tragen nur noch die drei p-Elektronen zur Bin-

dung bei. Es wäre zu erwarten, daß dieses Arrangement am günstigsten für die Oberfläche ist. Die in der Abbildung mit einem Pfeil gekennzeichnete Ge-Ge-Bindung wird in dieser Atomanordnung aber stark gedehnt, es existieren große Zugspannungen. Bricht diese Bindung auf, kann ein auf der Oberfläche diffundierendes Atom auf diesen Interstitialplatz adsorbieren (Abb. 5.1.d). Mit einem benachbarten Interstitialatom bildet es dann einen Dimer, um seine offenen Bindungen reduzieren. Das Aufbrechen jeder zweiten dieser Ge-Ge-Bindung in $[3\bar{3}2]$ -Richtung genügt, um die Spannungen abzubauen. Die Bedeckung von 0.5ML Sb bleibt durch die Adsorption von Silizium auf diesen Interstitialplätzen erhalten. Die Silizium-Dimere verkippen in $[1\bar{1}0]$ -Richtung, analog den Dimeren auf den Silizium und Germanium (001)-Oberflächen [Ove97],[Ros92]. Diese AiD-Struktur (Ad-Atom inserted Dimer) ist von allen drei vorgestellten Strukturen die energetisch Günstigste. Die $c(2 \times 2)$ Einheitszelle der AiD-Struktur wird auch, im Gegensatz zu der $c(1 \times 1)$ Einheitszelle der Ad-Atom-Struktur, überwiegend in den STM-Bilder beobachtet.

$\Theta_{Sb} \approx 0.75\text{ML}$: Für diese Bedeckung werden von den Autoren zwei Modelle vorgestellt. Das Erste entspricht dem AT-Modell mit zwei substituierten Tetramer-Plätzen. Das zweite Modell ist ein modifiziertes AiD-Modell. Anstatt einem Silizium-Dimer ist ein symmetrischer Antimon-Dimer in die aufgebrochene Bindung eingeschoben. Es werden bei beiden Modellen alle offenen Bindungen abgesättigt. Auch für diese Bedeckung erweist sich die AiD-Struktur stabiler als die AT-Struktur.

$\Theta_{Sb} \approx 1.0\text{ML}$: Für Bedeckungen mit mehr als 0.75ML wäre nach den DFT-Rechnungen eine Koexistenz von der $c(2 \times 2)$ -AiD-Struktur und einer $p(2 \times 1)$ -Tetramer-Struktur günstig. Die Tetramer-Struktur enthält anstatt des Ad-Atoms im AT-Modell einen weiteren Sb-Tetramer. Eine $p(2 \times 1)$ -Überstruktur konnte aber weder mit LEED [An00] noch mit STM [Dab98] beobachtet werden.

Fazit der Publikationen zu dem System Sb/Si(113) ist, daß die Oberfläche nicht mit einer einfachen Rekonstruktion nur mit Adsorbatplätzen oder Dimer-Bildung die offenen Bindungen absättigt, sondern mit einer neuen komplexeren Art von Rekonstruktion.

5.2 Sb/Ge(113) c(2x2)

5.2.1 Sb auf niedrig indizierten Ge- und Si-Oberflächenlabel

Der überwiegende Teil der bisherigen Publikationen zu dem Thema Adsorption von Antimon auf Silizium- und Germaniumoberflächen behandelte niedrig indizierte Oberflächen. In diesem Kapitel wird eine Übersicht über die benutzten Methoden und die bekannten Adsorptionsgeometrien auf Si- und Ge-(001)-, (111)-, (110)-Oberflächen vorgestellt.

Antimon besitzt den elektronischen Grundzustand $5s^25p^3$. Das bedeutet, daß das s-Orbital vollständig gefüllt ist, während die drei p-Orbitale halb besetzt sind. Das s-Orbital trägt somit nicht zur Bindung bei. Die drei p-Orbitale treten in einer p^3 -Bindungskonfiguration auf. Es ist für das Antimon deshalb ein bevorzugter Bindungswinkel von 90° zu erwarten. Die optimale Oberflächenanordnung, die sich während der Adsorption einstellt, ist die mit der niedrigsten Oberflächenenergie, mit den wenigsten ungesättigten Bindungen, aber auch mit nicht zu großen Oberflächenspannungen. Im vorherigen Kapitel läßt sich als Beispiel der Fall der c(1x1)-Sb/Si(113)-Struktur nennen. Diese Struktur sättigt alle offenen Bindungen ab, wird aber wegen der zu großen Spannungen nicht bevorzugt. Bei der Adsorption von Antimon auf den niedrig indizierten Si- und Ge-Oberflächen kann man diese Mechanismen auch beobachten.

Sb/Si(001) und Sb/Ge(001):

Antimon bildet auf den Si- und Ge(001)-Oberflächen analog zu den reinen Oberflächen Dimere (Abb. 5.2.b). STM-Messungen ergaben, daß das Antimon auf der Oberfläche die Si- oder Ge-Dimere aufbricht. Es bindet dann mit den beiden Substrat-Atomen und bildet mit gebundenen benachbarten Sb-Atomen einen neuen Dimer. In den STM-Bildern ist sehr gut zu erkennen, wie die Sb-Dimerreihen senkrecht zu den vorherigen Substrat-Dimerreihen verlaufen [Nog91],[Gar99]. Die Präparationen erfolgten im Wesentlichen auf zwei Wegen: Sb Aufdampfen bei Raumtemperatur und anschliessend Heizen (bis 820K) oder gleich bei erhöhter Temperatur Aufdampfen (bis 820K). Nach dem Aufdampfen bei Raumtemperatur wurden in den STM-Messungen, wie für den Fall Sb/Si(113), Sb_4 -Cluster beobachtet. Die Cluster zerfallen bei höheren Temperaturen und bilden geordnete Sb-Dimere. Die Geometrie der Sb-Dimere wurde quantitativ mit den Methoden XSW, SXRD, SEXAFS und DFT untersucht. In Tabelle 5.2 ist eine Übersicht über die Ergebnisse der Bindungslängen dargestellt. Es werden die Sb-Sb-Bindungslänge des Dimers und die Sb-Ge-Bindungslänge zwischen Dimer und Substrat erwähnt. Zusätzlich wird als Vergleichswert die Summe aus den kovalenten Radien ($r_{Sb} + r_{Sb}, r_{Sb} + r_{Ge,Si}$) herangezogen. Mit Ausnahme einer Messung [Loh92] hatten alle anderen Messungen einen symmetrischen, nicht verkippten Dimer als Ergebnis. Die Röntgenstrukturanalyse von Lohmeier et al. [Loh92] ergab einen verschobenen, aber flachen Dimer. Der Dimer ist in diesem Modell um 0.16\AA parallel zur Dimerrichtung verschoben. Nur in der Veröffentlichung von Lyman et al. [Lym95] gibt es einen weiteren Hinweis auf diesen Effekt. Die Autoren untersuchten Sb/Si(001) mit der Methode der Stehenden Röntgenwellenfelder (XSW). Unter der Nebenbedingung, daß der Dimer symmetrisch ist, erhalten die Autoren einen kurzen Sb-Sb-Bindungsabstand von 2.8\AA . Dieser Bindungsabstand ist merklich kürzer als die meisten anderen veröffent-

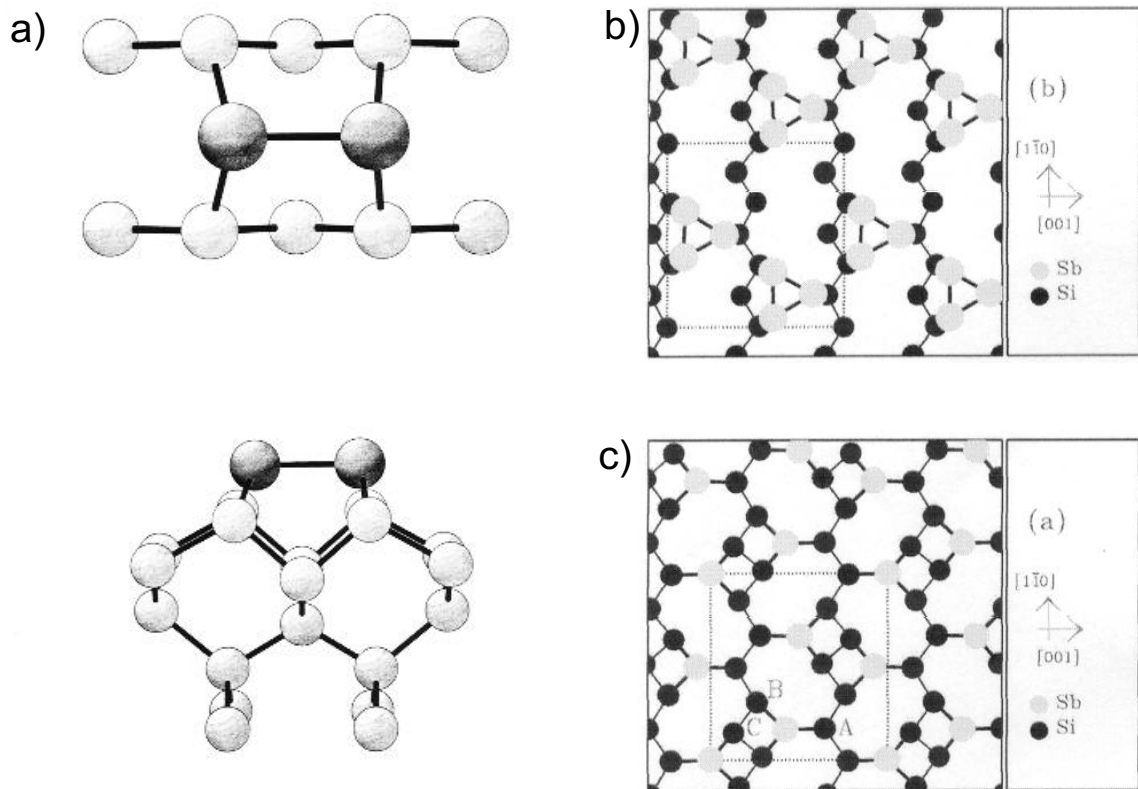


Abbildung 5.2: Modelle für Antimonadsorbatstrukturen auf Ge und Si(001)- und (110)-Oberflächen: a) Die adsorbierenden Sb-Atome brechen die Dimere der reinen Ge- und Si-Oberfläche auf und bilden untereinander wiederum neue Dimere. Mögliche Strukturmodelle für die (2×3) -Sb/Si(110)-Rekonstruktion: b) Trimermodell (1ML Sb) c) Adsorbatplatzmodell (1/3ML Sb)

lichten Bindungsabstände. Die Autoren wiederholten die Rechnungen mit einem festen Sb-Sb-Bindungsabstand aus der SEXAFS-Messung von Richter et al. [Ric91] als Randbedingung. Die Rechnungen ergaben hierauf einen um 0.21\AA verschobenen Sb-Dimer. Die Autoren können aufgrund ihrer Daten nicht unterscheiden, welches Modell das Richtige ist. Sie bevorzugen aber das Modell mit dem symmetrischen Dimer. Allgemein liegen die experimentell und numerisch ermittelten Bindungslängen im Bereich der Summe der kovalenten Radien.

Sb/Si(111) und Sb/Ge(111):

Antimon bildet auf Ge(111) eine (2x1)- und eine (1x1)-Überstruktur (Tab. 5.2). Wan et al. [Wan92b] untersuchten die (1x1)-Rekonstruktion mit einer LEED-IV-Strukturanalyse. Demnach adsorbiert Antimon auf dem obersten Substitutionsplatz der volumenterminierten Oberfläche (Abb.5.3.c). Dieser Platz ist dreifach koordiniert. Alle offenen Bindungen der reinen unrekonstruierten Oberfläche werden deshalb abgesättigt. Takeuchi [Tak96b] bestätigte mit DFT-Rechnungen diese Struktur. Der Sb-Ge-Bindungsabstand entspricht bei beiden Untersuchungen der Summe der kovalenten Radien. Allerdings ist nach Takeuchi die (2x1)-Rekonstruktion energetisch günstiger. Die Struktur der (2x1)-Rekonstruktion wurde zuvor mit Oberflächenröntgenbeugung (SXR) und der Methode der stehenden Röntgenwellenfelder (XSW) (Tab. 5.2) untersucht. Das Antimon bildet auf der Germaniumoberfläche eine Art "Zigzag"-Kette. Das Sb-Atom sitzt ontop auf dem obersten Ge-Atom und bindet zu den benachbarten Sb-Atomen wie in Abbildung 5.3.a) dargestellt. Der Bindungswinkel zwischen den Sb-Atomen beträgt $\sim 90^\circ$. Der 90° Winkel entspricht dem Winkel, den man für eine p-Bindung erwartet.

Auf der Si(111)-Oberfläche sind eine Reihe von Sb-Überstrukturen bekannt: $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$, (2×1) , (1×1) , $(5\sqrt{3} \times 5\sqrt{3})$ und $(7\sqrt{3} \times 7\sqrt{3})$ [Els91],[Kus97]. Die Struktur der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktion wurde mit den Methoden STM, SEXAFS, XSW, XPD, SXR und DFT ausgiebig untersucht (Tab. 5.2). Sie ähnelt stark der (2x1)-Ge(113)-Rekonstruktion. Auch hier adsorbieren die Sb-Atome ontop auf den obersten Si-Atomen. Im Gegensatz zur (2x1)-Rekonstruktion bilden drei benachbarte Sb-Adatome einen um den T_4 -Platz zentrierten Trimer (Abb.5.3.b). In der Literatur wird der Trimer wegen seiner Ähnlichkeit zu einem Melkschemel häufig auch als "Milkstool" bezeichnet. Die veröffentlichten Bindungslängen liegen auch bei dieser Rekonstruktion im Bereich der Summe der kovalenten Radien (Tab. 5.2).

Sb/Si(110), Sb/Ge(110) und Sb/Ge(103):

Die Ge- und Si-(110)-Oberflächen waren seltener Thema von Untersuchungen als die oben genannten Oberflächen. Eine große Zunahme der Welligkeit der Oberfläche wird während der Adsorption von 1ML Sb auf Ge(110) beobachtet. Aus den PES- und STM-Messungen schließen Leibsle et al. [Les95], daß das Antimon bei dieser (1x1)-Rekonstruktion auf Substitutionsplätzen sitzt. Die aufgrund der unterschiedlichen Atomradien induzierten Spannungen könnten durch die Welligkeit abgebaut werden. Die Autoren beobachteten auch eine (2x3)-Überstruktur mit einer Bedeckung von $2/3\text{ML}$ Sb, konnten aber die STM-Bilder nicht eindeutig interpretieren. Die Oberfläche ist für diese Bedeckung eben. Die

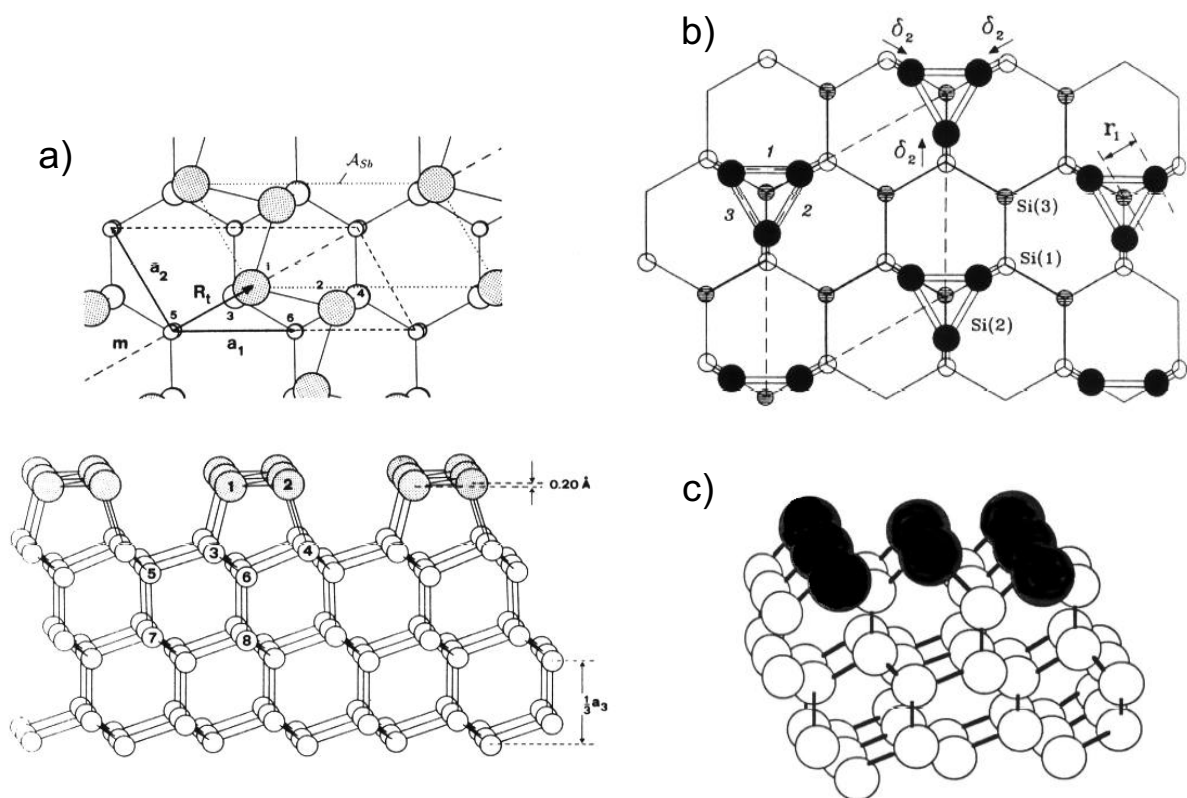


Abbildung 5.3: Modelle für Antimonadsorbatstrukturen auf Ge- und Si(111)-Oberflächen: a) "Zigzag"-Modell der (2×1) -Sb/Ge(111)-Oberfläche. Die Sb-Adatome sitzen ontop auf den obersten Germaniumatomen. Die Sb-Sb-Bindungswinkel betragen ca. 90° . b) Der Strukturvorschlag für die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Sb/Si(111)-Rekonstruktion ähnelt stark dem Modell in a). Hier bilden drei Sb-Adatome einen Trimer ("Milkstool"). c) Modell für die (1×1) -Bi/Ge(111)-Rekonstruktion. Die Sb-Atome substituieren die oberste Germaniumposition der unrekonstruierten Oberfläche.

(2x3)-Überstruktur ist auch bei der Adsorption von Sb auf Si(110) beobachtet worden. In Abbildung 5.2.b und .c sind zwei mögliche Strukturmodelle für diese Rekonstruktion dargestellt. Beide Modelle sind nach den Ergebnissen aus DFT-Rechnungen [Tak00] stabil. Wie bei der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Sb-Rekonstruktion auf Si(111) ist ein Trimer ontop möglich (Abb. 5.2.b). Bei dem anderen vorgeschlagenen Modell sitzt das Sb auf einem dreifach koordinierten Adsorbatplatz (Abb. 5.2.c). Cricenti et al. bevorzugen aufgrund ihrer STM- und PES-Messungen das Adsorbatplatzmodell [Cri99], [Cri98]. Bei diesen Modell genügen 1/3ML Sb um alle offenen Si-Bindungen abzusättigen. Obwohl die Ge(103) Oberfläche schon zu den hoch indizierten Oberflächen gehört, wird die Literaturübersicht wird mit dem System Sb/Ge(103) abgeschlossen. Falkenberg et al. [Fal99] konnten mit STM auf den durch die Sb-Adsorption induzierten (113) – und $(11\bar{3})$ -Facetten eine zweifache Periodizität in $[3\bar{3}2]$ -Richtung beobachten. Diese Überperiode tritt, wie in den nächsten Kapiteln zu sehen ist, auch auf der mit Antimon belegten Ge(113)-Oberfläche auf. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß bei der Adsorption auf Si- und Ge-Oberfläche die Antimonatome dreifachkoordinierte Plätze bevorzugen. Die Bindungslängen liegen im Bereich der Summe der kovalenten Radien. Es kann nicht generell eine p-Bindung angenommen werden. Auf den (001)-Oberflächen liegen die Bindungswinkel in der Nähe des Tetraederwinkels, während für den Fall von (2x1)-Sb/Ge(111) tatsächlich 90° Winkel auftreten.

Tabelle 5.2: Übersicht über die Sb-Adsorption auf den niedrig indizierten Si- und Ge-Oberflächen.

Lit.	Methode	Rekonst.	$l_{Sb-Geo.Si}$ [Å]	l_{Sb-Sb} [Å]
Sb/Ge	<i>Sum. Rad.</i>		2.66	2.88
Sb/Si	<i>Sum. Rad.</i>		2.61	2.88
Sb/Ge(001)	-2x1			
[Les95]	XSW, ARUPS	Dimer	2.87	3.06 ± 0.38
[Loh92]	SXRD	Dimer	2.47 ± 0.07	2.90 ± 0.03
		geschifft	2.49 ± 0.07	2.90 ± 0.03
[Tak97]	DFT	Dimer	2.62	2.95
[Jen97]	DFT	Dimer	2.59	2.92
Sb/Si(001)	-2x1			
[Nog91]	STM	Dimer		
[Gar99]	STM	Dimer		
[Lym95]	XSW	Dimer	2.58	2.81 ± 0.09
[Ric91]	SEXAFS	Dimer	2.63 ± 0.04	2.91 ± 0.03
[Tak97]	DFT	Dimer	2.55	2.94
[Jen97]	DFT	Dimer	2.56	2.96
[Cho95]	DFT	Dimer	2.59	2.94
Sb/Ge(111)	-2x1			
[Sil92]	SXRD	Zigzag-Kette	2.65	2.88
[Ken93]	XSW, SEXAFS, PES	Zigzag-Kette	2.67 ± 0.03	2.88 ± 0.03
[Tak96]	DFT	Zigzag-Kette	2.68	2.85
Sb/Ge(111)	-1x1			
[Tak96b]	DFT	Subst.-Platz	2.61	
[Wan92b]	LEED	Subst.-Platz	2.66	
Sb/Si(111)	$-\sqrt{3} \times \sqrt{3}$			
[Woi91]	SEXAFS, PES	Trimer	2.66 ± 0.03	2.86 ± 0.02
[Woi91b]	SEXAFS, XSW	Trimer	2.65 ± 0.03	2.87 ± 0.02
[Abu88]	XPD	Trimer	2.55	2.90 ± 0.1
[Nak96]	SXRD	Trimer ü. T4		
[Kim97]	SXRD	Trimer ü. T4	2.47 ± 0.04	2.92 ± 0.01
[Mår90]	STM, DFT	Trimer ü. T4		2.82
Sb/Ge(110)	-1x1			
[Lei91]	STM, LEED, AES, PES	Subst. Platz		
Sb/Ge(110)	-2x3			
[Lei91]	STM, LEED, AES, PES			
Sb/Si(110)	-2x3			
[Cri98]	PES	3-fach koord.		
[Cri99]	STM	3-fach koord.		
[Tak00]	DFT	3-fach koord.	2.80	
[Tak00]	DFT	Trimer	2.58	3.0
Sb/Ge(103)				
[Fal99]	STM	(113)-Facet.		

5.2.2 Präparation und LEED-Ergebnisse

Antimon wurde für die Präparation der Sb-Überstruktur aus einem Bornitrid-Tiegel einer Knudsenzelle auf die Germaniumoberfläche gedampft. Die Bildung der Überstruktur kann in der Röntgenapparatur *insitu* verfolgt werden. Im Gegensatz dazu, mußte in der LEED-Kammer nach vorbestimmten Intervallen den Aufdampfprozess unterbrochen werden, um Veränderungen des Beugungsbildes zu kontrollieren. Es hat sich gezeigt, daß erhöhte Kristalltemperaturen (770-820K) nötig sind, um eine geordnete Adsorbatstruktur zu erhalten. Dampft man Antimon bei Raumtemperatur auf, so verschwinden im LEED-Beugungsbild die $c(3 \times 1)$ -Überstruktureffexe. Es verbleiben noch die Grundstruktureffexe, die von einem hohen diffusen Untergrund umgeben sind. Im Fall von Sb/Si(113) zeigten Müssig et al. [Müs96], daß Antimon bei Raumtemperatur in Form von Sb_4 -Cluster auf der Oberfläche physisorbiert. Beim Erhöhen der Kristalltemperatur zerfallen die Cluster ($T_{Diss} \geq 670K$) und die dabei entstehenden Sb-Atome chemisorbieren. Aus der Entwicklung der Überstruktureffexe während des Aufdampfens von Sb auf Ge(113) kann man ebenfalls schliessen, daß auch auf der Germaniumoberfläche bei niedrigen Temperaturen Sb_4 -Cluster adsorbieren. Man kann annehmen, daß die Dissoziation der Cluster analog zu der auf der Si(113)-Oberfläche abläuft. Die Untersuchungen ergaben, daß Temperaturen von 770-820K genügen, um eine geordnete Sb/Ge(113)-Überstruktur zu erzeugen. Die Präparation kann auf zwei verschiedene Wege erfolgen: 1) Sb bei Raumtemperatur aufdampfen und anschliessendes tempern, 2) bei erhöhter Temperatur (770-820K) aufdampfen und evtl. zusätzlich tempern. Beide Präparationswege sind gleichwertig und führen zu geordneten Überstrukturen. Für die in dieser Arbeit vorgestellte Strukturanalyse wurde der zweite Präparationsweg gewählt. Nach dem Abkühlen konnten in dem Beugungsbild des LEED-Systems scharfe Reflexe und sehr schwache diffuse Streifen entlang den Reflexreihen in $[3\bar{3}\bar{2}]$ -Richtung beobachtet werden. Das Beugungsbild läßt sich als $p(1 \times 1)$ -Überstruktur in der rechtwinkligen Aufstellung der Einheitsvektoren interpretieren (Abb. 5.4.b). Zur genaueren Charakterisierung der Überstruktur und der diffusen Streifen wurde die Präparation wiederholt. Diesmal wurde die Entwicklung der Überstruktur mit ein- und zwei-dimensionalen Scans des SPA-LEED-Systems dokumentiert. In der SPA-LEED-Optik werden die gebeugten Elektronen mit einem Channeltron detektiert, das ermöglicht die Messung mit einer wesentlich größeren Dynamik als bei der Messung mit einem Leuchtschirm. Durch die logarithmische Darstellung der Intensitäten lassen sich schwache Reflexe betonter darstellen. Durch diese Option konnten zusätzlich sehr schwache, aber scharfe Überstruktureffexe beobachtet werden. Das Beugungsbild läßt sich als $c(2 \times 2)$ -Überstruktur interpretieren (Abb. 5.4.c). Um diese Reflexe beobachten zu können, musste die Intensität des Primärstrahls so hoch gewählt werden, daß die übrigen Reflexe zum Teil übersteuert gemessen wurden. Das Verhältnis der Intensitäten der $p(1 \times 1)$ - und $c(2 \times 2)$ -Überstruktureffexe läßt sich mit $I_{p(1 \times 1)}/I_{c(2 \times 2)} = 10/1$ abschätzen. Gai et al. [Gai97] beobachteten für das System Ga/Ge(113) mit LEED ebenfalls eine $p(1 \times 1)$ -Überstruktur, während sie auf den STM-Bildern zusätzlich eine 2-fache Periodizität in $[1\bar{1}0]$ -Richtung feststellten. Aus ihrem Strukturvorschlag (Abb. 5.1.c) folgern die Autoren, daß das Intensitätsverhältnis der $p(1 \times 1)$ - und $c(2 \times 2)$ -Überstruktureffexe 9/1 beträgt. Die Intensitätsverhältnisse der beiden Adsorbatsysteme Ga/Ge(113) und Sb/Ge(113) stimmen sehr gut überein. Bei den Systemen Pb,In/Si(113) und Al/Ge(113)

wurden mit LEED bisher nur die $p(1 \times 1)$ -Überstrukturen beobachtet. Es kann nach den Ergebnissen für Sb/Ge(113) und Ga/Ge(113) vermutet werden, daß auch dort zusätzlich eine zweifache Periodizität in $[1\bar{1}0]$ -Richtung vorhanden ist.

Ergänzend zu den SPA-LEED-Messungen wurden auch AES-Messungen durchgeführt. Für die Abschätzung der aufgedampften Adsorbatmenge stand zum Zeitpunkt der Messung keine Quartz Microbalance Waage zur Verfügung. Die Bedeckung in Abhängigkeit von der Aufdampfzeit wird daher im Folgenden über die Auger-Spektren bestimmt und auf die in der Strukturanalyse der $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion berechneten Bedeckung normiert. In Einminutenintervallen wurde Antimon auf die 770K heiße Ge-Oberfläche gedampft und diese anschliessend mit AES- und SPA-LEED-Messungen kontrolliert. In Abbildung 5.5 sind die Ergebnisse der Messungen dargestellt. Ausgehend von der reinen Fläche steigen die Intensitäten der Sb-Augerpeaks (454 u. 462eV) stark an, nach einer Minute Aufdampfzeit sind im Beugungsbild die $c(3 \times 1)$ -Überstrukturreflexe der reinen Oberfläche zu erkennen und zusätzlich erscheinen Reflexe die sich mit einer $p(1 \times 1)$ -Einheitszelle indizieren lassen (Abb. 5.5.c). Der Intensitätsanstieg zwischen der ersten und zweiten Minute verläuft wesentlich flacher. Nach zwei Minuten Sb Aufdampfen erhält man ein $p(1 \times 1)$ -Beugungsbild. Die Reflexe der reinen Oberfläche sind jetzt komplett verschwunden. Ab diesen Zeitpunkt steigen die Sb-Augerintensitäten nur noch schwach an. Ab der 4. Minute konnte man das Beugungsbild einer $c(2 \times 2)$ -Überstruktur beobachten. Die Intensitäten der Ge-Augerpeaks (47 u. 52eV) verhalten sich ähnlich wie die Intensitäten der Sb-Augerpeaks, aber mit umgekehrten Vorzeichen der Steigungen. Bis zur zweiten Minute werden die Ge-Peaks stark gedämpft, danach sinken deren Intensitäten nur noch sehr schwach. Das Signal der Ge-Augerelektronen wird durch die Sb-Schicht nach 5 Minuten um ca. 40% gedämpft. Im Weiteren wird versucht aus dem Verlauf der Augerkurven Aussagen über das Wachstumsverhalten der Adsorbatschicht zu treffen. Betrachtet man die Gleichungen 3.64 und 3.65 für ein 2-Level-System, das bedeutet es wächst nur eine Adsorbatlage auf, so kann p_0 durch $1 - \Theta_{Sb}$ und p_1 durch Θ_{Sb} substituiert werden (Gl. 5.1 u. 5.2). Diese Annahme ist insofern gerechtfertigt, da die Bedeckung der $c(2 \times 2)$ -Rekonstruktion durch die Röntgenstrukturanalyse auf 0.75ML bestimmt worden ist und sich die Auger-Spektren in diesem Bereich kaum ändern (Abb. 5.5.c). Weiter verändert sich das Reflexprofil des spekularen Reflexes in einer Antiphasenbedingung (80eV) bzw. dessen Intensität nach der Bildung der $c(2 \times 2)$ -Überstruktur fast nicht (Abb. 5.5.a). Das deutet ebenfalls darauf hin, daß keine weiteren Adsorbatschichten aufwachsen. Kleine Unterschiede in der Position des Kristalls vor dem Augerspektrometer oder Schwankungen des Primärstroms können bei den einzelnen Messungen Schwankungen in den Augerintensitäten hervorrufen. Betrachtet man für die Analyse das Verhältnis R aus der Intensität des Adsorbatpeaks und des Substratpeaks

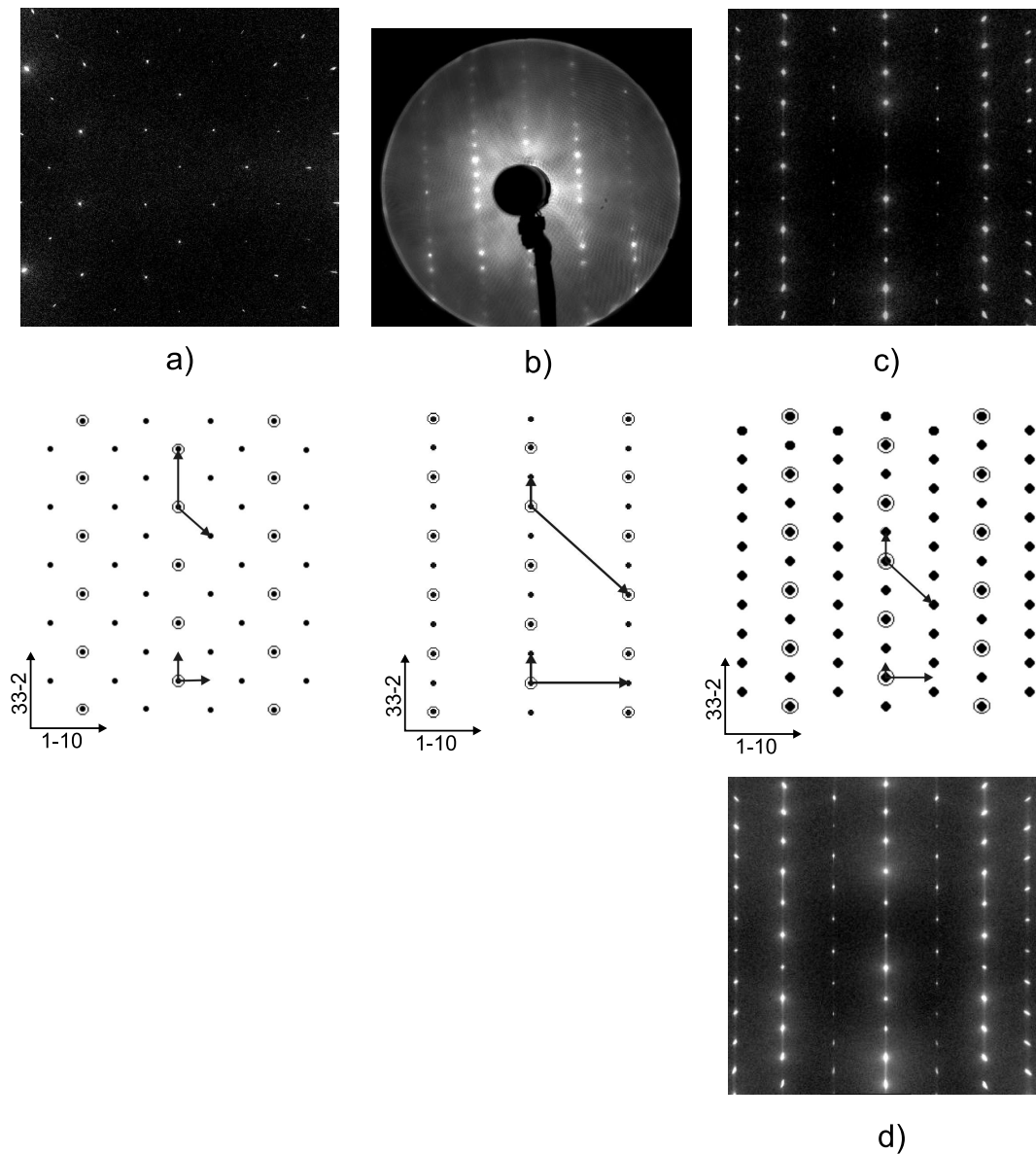


Abbildung 5.4: Darstellung der Beugungsbilder der a) $c(3 \times 1)$ - b) $p(1 \times 1)$ - c) $c(2 \times 2)$ -Überstrukturen. Für jede Überstruktur ist das experimentelle LEED-Bild und die dazu gehörige schematische Zeichnung des reziproken Raums dargestellt. Um die in der Literatur verwendeten schiefwinkligen Einheitszelle besser mit den in dieser Arbeit verwendeten orthogonalen Einheitszellen vergleichen zu können, werden beide Typen in das schematische Beugungsbild eingezeichnet. Die Adsorption von Sb auf Ge(113) wurde ausgehend von der reinen $c(3 \times 1)$ rekonstruierten Oberfläche untersucht (a.). Nachdem das AES-Signal sättigt, ist in dem LEED-Bild eine $p(1 \times 1)$ -Überstruktur mit diffusen Streifen entlang $[33\bar{2}]$ zu erkennen (b.). Erst mit zweidimensionalen Scans der SPA-LEED-Optik werden zusätzliche Reflexe sichtbar, welche der $c(2 \times 2)$ -Überstruktureinheitszelle zugeordnet werden können (d.). Die diffusen Streifen deuten auf eine eindimensionale Fehlordnung in $[33\bar{2}]$ -Richtung hin. Durch Heizen bei hohen Temperaturen (1120K) und sehr langsames Abkühlen (1K/min) verbessert sich die Ordnung der Oberfläche bis keine diffusen Streifen mehr nachzuweisen sind (c.)

werden diese Schwankungen ausgeglichen (Gl. 5.3).

$$\alpha_X = e^{\frac{-d_{Sb}}{\lambda_{Sb}(E_X) \cos(\theta)}} \quad (5.1)$$

$$R_{Sb}(t) = \frac{I_A}{I_A^\infty} = \Theta_{Sb}(t)(1 - \alpha_{Sb}) \quad (5.2)$$

$$R_{Ge}(t) = \frac{I_B}{I_B^\infty} = 1 - \Theta_{Sb}(t) + \Theta_{Sb}(t)\alpha_{Ge} \quad (5.3)$$

$$R(t) = \frac{R_{Sb}(t)}{R_{Ge}(t)} = \frac{\Theta_{Sb}(t)(1 - \alpha_{Sb})}{1 - \Theta_{Sb}(t) + \Theta_{Sb}(t)\alpha_{Ge}} \quad (5.4)$$

Durch Umformen nach Θ_{Sb} läßt sich aus Gleichung 5.3 ein Ausdruck ableiten, mit dem es prinzipiell möglich ist aus dem Intensitätsverhältnis R die Sb-Bedeckung in Abhängigkeit von der Aufdampfzeit zu berechnen (Gl. 5.4),(Abb. 5.5.b). Da Antimon nicht pseudomorph aufwächst, sondern eine Rekonstruktion mit großen Relaxationen bis in tiefe Ge-Lagen bildet, ist es nicht möglich ohne Kenntnis der genauen Schichtdicke d_{Sb} die Sb-Bedeckung exakt zu berechnen. Als weiteres Problem erweisen sich die inelastischen mittleren freien Weglängen $\lambda_{Sb}(E)$. Nicht für alle Substanzen (zB. Sb) sind sie exakt tabelliert und Näherungsformeln bergen Unsicherheiten in sich. d_{Sb} und $\lambda_{Sb}(E)$ stehen in der Gleichung für den Dämpfungskoeffizienten α_X im Exponenten, geringe Änderungen ihrer Werte verursachen deshalb große Abweichungen für den Dämpfungskoeffizient. Um aus den Augerintensitäten näherungsweise die Entwicklung der Sb-Bedeckung Θ_{Sb} mit der Aufdampfzeit t abzuleiten, wurden für d_{Sb} und λ_{Sb} geeignete Werte gewählt. Diese Werte sollen einerseits physikalisch sinnvoll sein und andererseits die Sb-Bedeckung von 0.75ML für die c(2x2)-Rekonstruktion reproduzieren. Der Wert von 0.75ML für die Sb-Bedeckung ergibt sich, wie in den Folgenden Kapiteln gezeigt wird, aus der Strukturanalyse der c(2x2)-Rekonstruktion. In Abbildung 5.5.b ist die auf diesem Weg approximierete Sb-Bedeckung dargestellt. Nach dem Eintreten der p(1x1)-Rekonstruktion (2min) tritt ein Knick in der Bedeckungskurve auf, danach steigt die Bedeckung nur noch sehr flach an. Der Haftkoeffizient für Sb auf der 770K heißen Ge-Oberfläche ist bei dieser Bedeckung deutlich reduziert. Dieser Effekt wurde für Sb auf der Si(113)- [An00] und auf der Si(001)-Oberfläche [Lym95] ebenfalls schon beobachtet. Nach dem Abkühlen der mit 0.75ML Sb bedeckten Ge-Oberfläche können im SPA-LEED-Beugungsbild deutlich diffuse Streifen entlang der $[3\bar{3}\bar{2}]$ -Richtung beobachtet werden (Abb.5.4.d). Die Ordnung der Adsorbatoberfläche läßt sich durch Heizen bei 1120K und langsames Abkühlen (1K/min) verbessern (Abb.5.4.c). Das Antimon desorbiert bis zu dieser Temperatur nicht nennenswert. Für das System Sb/Si(113) berichten An et al. [An00] von einer Desorptionstemperatur $T_{Des} = 1170K$. Die Desorptionstemperaturen für Sb auf den Ge- und Si(113)-Oberflächen liegen deutlich über den bisher bekannten Desorptionstemperaturen für die niedrig indizierten Ge- und Si-Oberflächen ($T_{Des} = 770-970K$).

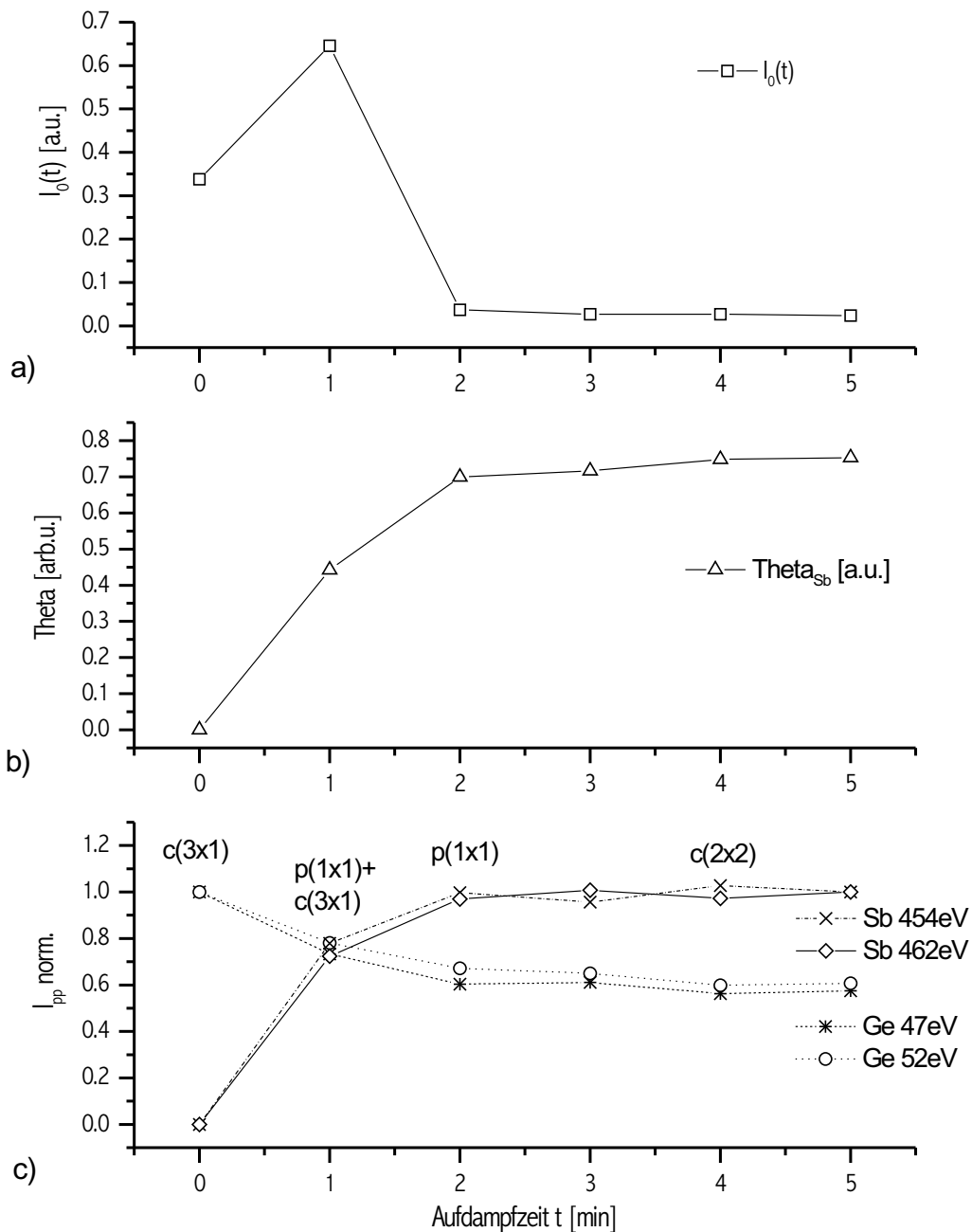


Abbildung 5.5: a) Intensität des spekularen Reflexes ((0,0)-Reflex) in einer Antiphasenbedingung (80eV) in Abhängigkeit von der Aufdampfzeit. In dieser Beugungsbedingung ist der (0,0)-Reflex sehr sensitiv auf die Morphologie der Oberfläche und somit auf die Veränderung (Inselbildung etc.) der Oberfläche während des Wachstumsprozesses. b) Darstellung der mit Gleichung 5.4 approximierten Antimonbedeckung. In die Berechnung der Sb-Bedeckung gehen die Intensitäten der Sb- und Ge-Augerpeaks c) ein. Die Intensitäten der Augerpeaks sind in dieser Zeichnung willkürlich auf die Start- (Ge) bzw. auf die Endintensitäten (Sb) normiert.

5.2.3 Messung mit Röntgenbeugung

Die Messungen für die Röntgenstrukturanalyse wurden am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor (HASYLAB) durchgeführt. Zu diesem Zweck wurde das gruppeneigene UHV-Oberflächendiffraktometer an dem Wiggler-Strahlrohr W1.1 aufgebaut. Unter Berücksichtigung der Ge-Adsorptionskanten und der von der Wellenlänge abhängigen Primärstrahlintensität des Wignglers wurde für die Messungen eine Wellenlänge von 1.2\AA verwendet. Um ein Maximum an Intensität in den Reflexen zu erlangen, wird die Kristalloberfläche so ausgerichtet, daß der Primärstrahl unter dem kritischen Winkel $\alpha_c = 0.246^\circ$ auf den Kristall trifft. Die Präzession der Oberflächennormale läßt sich über einen Laser, der auf die polierte Kristalloberfläche gerichtet ist, messen und korrigieren. Der Θ -Kreis wird in kleinen Schritten um 360° gedreht, während die Position des reflektierten Laserstrahls an der Wand markiert wird. Die sich ergebende Präzessionsellipse läßt sich über die Justage der χ -Kreise minimieren, die Abweichungen betragen $< 0.005^\circ$.

In regelmässigen Abständen werden während der Messung mehrere Überstruktureffekte gemessen, welche als Kontrollreflexe für die Beständigkeit der Oberflächenrekonstruktion dienen. Es ist üblich, soweit es möglich ist, alle Inplane-Reflexe ($L \approx 0$) und eine Auswahl an Gitterstäben mit kleinen Abständen ΔL zu messen. Aufgrund der aufgetretenen mechanischen Probleme mit dem γ -Detektorkreis wurden wie üblich alle erreichbaren Inplane-Reflexe gemessen, jedoch wurden die Out-of-Plane-Reflexe ($L > 0$) analog zu den Inplane-Reflexen in Ebenen mit möglichst vielen Meßpunkten, aber mit größeren Abständen in L ($\Delta L = 2$) gemessen. Ebenso wie mit dem Standard-Leed-System konnten mit dem Röntgendiffraktometer nur Reflexe auf den Positionen der $p(1 \times 1)$ -Struktur gemessen werden. Die zusätzlichen mit dem SPA-LEED-System detektierten $c(2 \times 2)$ -Reflexe wurden von der diffusen Untergrundstrahlung überdeckt. Nach der Anwendung aller Korrekturen (Lorentz-, Polarisations- und Flächenkorrektur, siehe Kapitel 4.1.3) und der Mittelung symmetrisch äquivalenter Reflexe (Spiegelsymmetrie, $hkl = -hkl$) verbleiben für die Strukturanalyse 250 symmetrisch unabhängige Reflexe. Diese teilen sich auf in 150 Inplane- und 100 Out-of-Plane-Reflexe.

5.2.4 Strukturanalyse mit Röntgenbeugung

Die Pattersonfunktion bietet einen direkten Zugang zu den interatomaren Abstandsvektoren. Bei der Berechnung der Pattersonfunktion werden alle gemessenen Inplane-Überstruktureffekte berücksichtigt. Da während der Messung nur zur $p(1 \times 1)$ -Zelle gehörende Reflexe gemessen werden konnten, enthält deshalb die Pattersonfunktion auch nur Informationen über die über die $p(1 \times 1)$ -Zelle gemittelte $c(2 \times 2)$ -Überstruktur (Abb. 5.7.a). Die Interpretation der Pattersonfunktion erweist sich im Allgemeinen als nicht trivial. Aus diesem Grund wurde für die direkte Analyse der Beugungsintensitäten von X. Torrelles¹ aus der Differenzsummenfunktion eine Elektronendichtekarte berechnet (Kap. 3.3.4.1). Die Differenzsummenfunktion liefert ein auf eine Ebene projiziertes Überstrukturmodell der gemittelten $p(1 \times 1)$ -Struktur (Abb. 5.7.b). Die Interpretation der Differenzsummenfunktion erweist sich einfacher als die Interpretation der Pattersonfunktion. Um ein reales Strukturmodell daraus abzuleiten, muß man die Lage der "Atome" aus Abbildung 5.7.b

¹Xavier Torrelles, Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC)

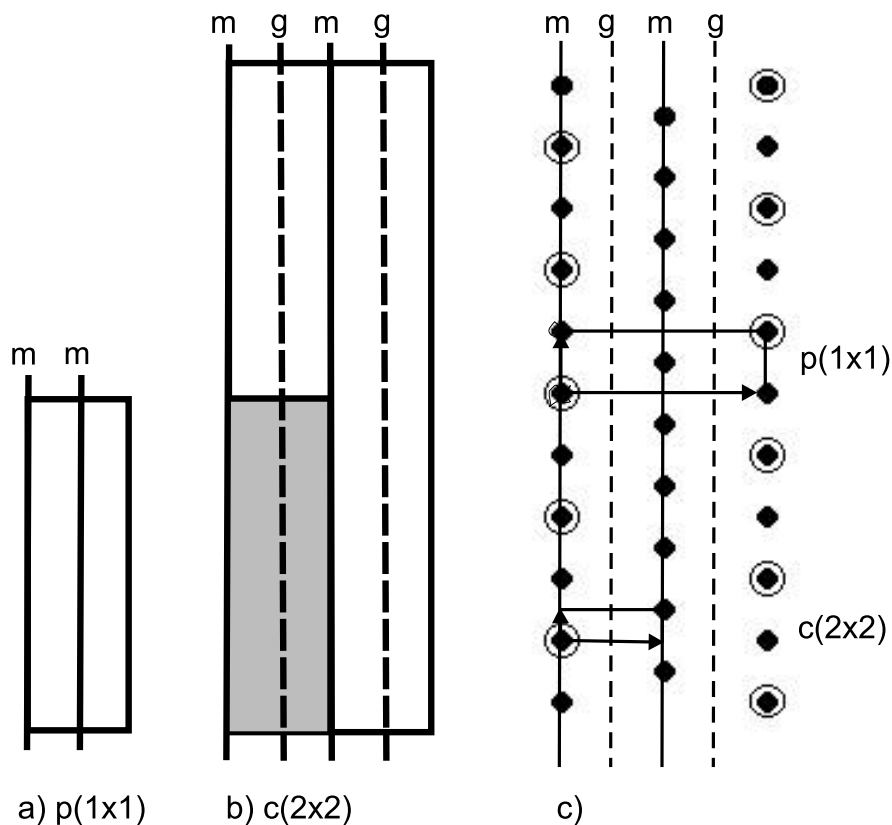


Abbildung 5.6: Schematische Zeichnung der $p(1 \times 1)$ - und $c(2 \times 2)$ -Einheitszellen im Realraum (a) u. b)) und im reziproken Raum (c)). Die $p(1 \times 1)$ -Einheitszelle entspricht in ihren Abmessungen der asymmetrischen Einheit der $c(2 \times 2)$ -Überstrukturzelle. Durch Mittelung der $c(2 \times 2)$ -Struktur über die Fläche der $p(1 \times 1)$ -Einheitszelle, wird die Anordnung der Atome in Letzterer erzeugt (Abb. 5.7). c) Die schwarzen ausgefüllten Punkte repräsentieren die Reflexpositionen im reziproken Raum. Die Grundstrukturreflexe werden durch einen zusätzlichen offenen Kreis gekennzeichnet. Reflexpositionen ohne Kreis sind den Überstrukturreflexen zugeordnet. Es für die Strukturanalyse konnten nur $p(1 \times 1)$ -Reflexe gemessen werden. Größe der Einheitszellen a) $p(1 \times 1)$: $a_0 = 4.00 \text{ \AA}$, $b_0 = 13.27 \text{ \AA}$, $c_0 = 18.76 \text{ \AA}$ b) $c(2 \times 2)$: $a_0 = 8.00 \text{ \AA}$, $b_0 = 26.54 \text{ \AA}$, $c_0 = 18.76 \text{ \AA}$

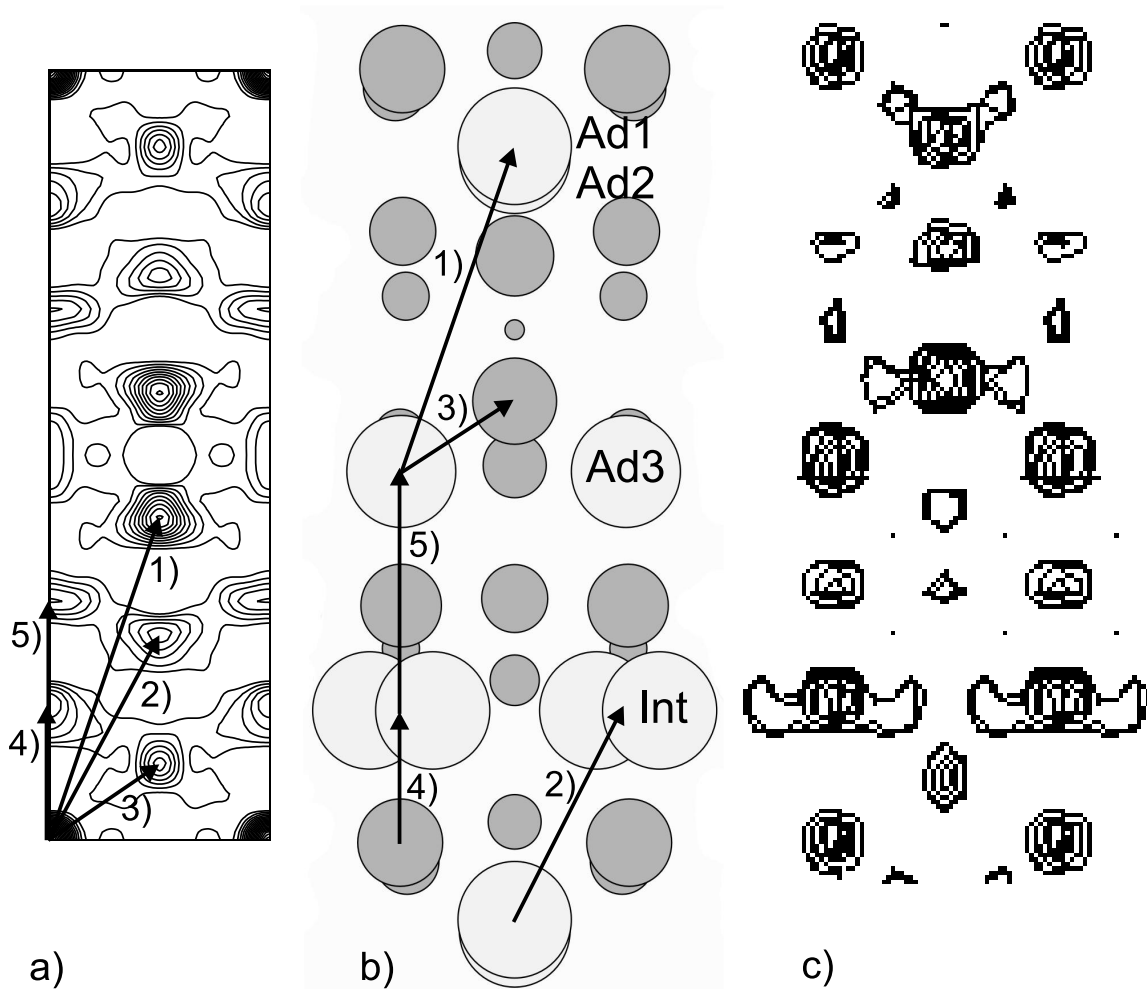


Abbildung 5.7: a) Konturliniendiagramm der aus den Inplane-Überstrukturreflexen des $p(1 \times 1)$ -Sb/Ge(113)-Datensatzes berechneten Pattersonfunktion. Für die Zeichnung der Pattersonfunktion wurde die $p(1 \times 1)$ -Einheitszelle gewählt, da der Datensatz nur Intensitäten enthält, die zu dieser Einheitszelle gehören. In b) ist das Ad-Atom-Interstitialmodell in der gemittelten Anordnung dargestellt. Die in a) ermittelten Abstandsvektoren (Pfeile) können Sb-Ge- und Sb-Sb-Abständen zugeordnet werden. c) Die aus den Inplane-Überstrukturreflexen berechnete Differenzsummenfunktion liefert die Projektion der gemittelten Struktur.

relativ zum Germaniumsubstrat bestimmen. Weiter ist es nötig den "Atomen" eine Atomsorte (Ge o. Sb) zuzuordnen.

Der Übersichtlichkeit halber wurden in Abbildung 5.6 die $p(1 \times 1)$ - und die $c(2 \times 2)$ -Einheitszelle im Realraum und im reziproken Raum mit den dazugehörigen Spiegelebenen dargestellt. Die $p(1 \times 1)$ -Einheitszelle (Abb. 5.6.a) entspricht der asymmetrischen Einheit der $c(2 \times 2)$ -Einheitszelle (Abb. 5.6.b, grau schattiert). Die $c(2 \times 2)$ -Zelle entsteht, wie anschliessend gezeigt wird, hauptsächlich durch die Ordnung der Sb-Dimere.

Da die zusätzlichen zur $c(2 \times 2)$ -Zelle gehörenden Überstruktureffekte mit der Röntgenbeugung nicht detektiert werden konnten, kann prinzipiell nicht ausgeschlossen werden, daß die Oberfläche mit einer $p(1 \times 1)$ -Überstruktur rekonstruiert. Für die Strukturanalyse wurden deshalb Strukturmodelle mit einer $p(1 \times 1)$ - oder einer $c(2 \times 2)$ -Einheitszelle betrachtet. Jedoch ergab keines der gerechneten Modelle mit $p(1 \times 1)$ -Einheitszelle eine zufriedenstellende Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Strukturparameter (beste Übereinstimmung: $R_u(|F|) = 50.1\%$). Diverse Strukturmodelle wurden für die $c(2 \times 2)$ -Einheitszelle aufgestellt und optimiert. Unter anderem wurden auch die Modellvorschläge aus Kapitel 5.1 für Ga/Ge(113) ([Gai97]), Sb/Si(113) ([Dab98], [Wol96], [Müs96]) und Modifikationen davon verfeinert. Als bestes Modell erwies sich das von Dabrowski et al. ([Dab98]) vorgeschlagene Ad-Atom-Interstitial-Modell (Abb. 5.8.a und .d). Dieses Modell weist zwei unterschiedliche Adsorptionsplätze auf: 1.) Eine halbe Monolage Antimon sitzt auf dem dreifach koordinierten Adsorbatplatz (Ad^*), während 2.) 4 weitere Antimonatome pro Einheitszelle ($0.25ML$) einen sogenannten Interstitialplatz (Int) besetzen. Die Rekonstruktion läßt sich wie folgt erklären: Bis zum Erreichen der halben Monolage adsorbiert das Antimon auf dem dreifach koordinierten Adsorbatplatz. Diese $0.5ML$ Rekonstruktion läßt sich mit einer $c(1 \times 1)$ -Einheitszelle beschreiben. Wie in der vorangegangenen Literaturübersicht erwähnt, besitzt ein Sb-Atom 2 Valenzelektronen im s-Orbital und 3 Valenzelektronen im p-Orbital. Das s-Orbital ist somit gefüllt und es genügen drei Bindungspartner um die offenen p-Bindungen des Antimons abzusättigen. Jedoch erscheint diese Rekonstruktion so ungünstig, daß für Gesamtbedeckungen bis zu $0.75ML$ Sb Teile der Oberfläche unbedeckt ($c(3 \times 1)$ -Rekonstruktion) bleiben und die mit Sb bedeckten Teile mit der $0.75ML$ -Überstruktur ($p(1 \times 1)$ bzw. $c(2 \times 2)$) rekonstruieren (Abb.5.5). Es zeigt sich, daß für die $c(1 \times 1)$ Sb-Rekonstruktion große Zugspannungen zwischen den Atomen der obersten Schicht herrschen (Kap. 5.2.5). Aus diesem Grund bricht bei einem weiteren Sb-Angebot jede zweite Ge-Ge-Bindung in der obersten Schicht ($[3\bar{3}\bar{2}]$ -Richtung) auf und ein Sb-Atom adsorbiert auf diesem sogenannten Interstitialplatz (Zwischengitterplatz) (Pfeile Abb.5.8). Nachdem ein benachbarter Interstitialplatz zusätzlich besetzt wird, können diese beiden Antimonatome einen Dimer bilden. Ist die Sb-Bedeckung von $0.75ML$ erreicht, sind alle Interstitialplätze besetzt und es wird kein weiteres Antimon eingebaut (Abb. 5.5). Die Oberfläche ist jetzt wieder vollkommen abgesättigt, es treten keine freien Bindungen auf. Die Natur hat mit dieser Atomanordnung einen Weg gefunden, der einerseits alle offenen Bindungen absättigt und andererseits die Oberflächenspannungen minimiert. Für den Vergleich mit der Pattersonfunktion und der Differenzsummenfunktion ist die über die $p(1 \times 1)$ -Einheitszelle gemittelte Struktur in Abbildung 5.7 dargestellt. Die wichtigen interatomaren Abstände lassen sich sehr gut reproduzieren (Abb. 5.7.a und .b). Auch in der Differenzsummenfunktion spiegelt sich die Struktur sehr gut wieder. Einige der tiefer liegenden Ge-Atome sind in der Differenzsum-

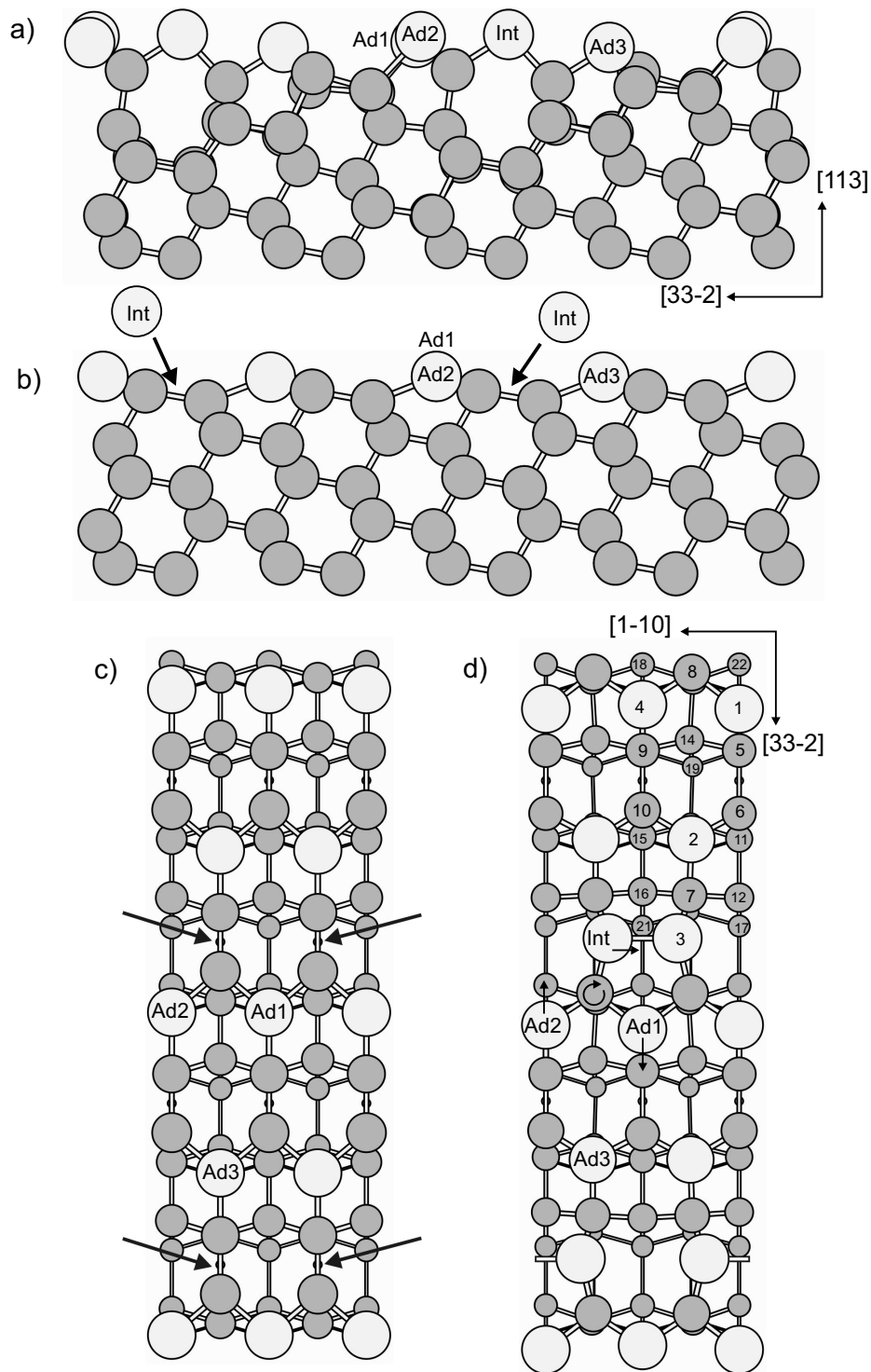


Abbildung 5.8: Zeichnung des 0.5ML $c(1 \times 1)$ -Ad-Atom- (b) u. c)) und des 0.75ML Ad-Atom-Interstitialmodells (a) u. d)). Durch die Adsorption von Antimon auf den dreifach koordinierten Adsorbatplatz werden große Spannungen induziert, die durch den Einbau des Sb-Interstitialatoms (Pfeil) kompensiert werden können.

menfunktion gegenüber den in der Röntgenstrukturanalyse verfeinerten Positionen etwas verschoben. Wie zu erwarten, erscheinen Germaniumatome die nur geringfügig von ihren idealen Volumenpositionen abweichen, kaum oder garnicht in der Differenzsummenfunktion. Für die Strukturanalyse wurden die Atompositionen bis zur vierten Germaniumlage verfeinert. Die Verbesserung des R-Wertes durch die zusätzliche Berücksichtigung der fünften Germaniumlage erwies sich nach Anwendung des Hamiltontests [Ham65] als nicht signifikant. Durch den reduzierten Datensatz befinden sich einige Atome in der gemittelten Struktur auf Splitpositionen, das heißt zwei Atome teilen sich einen Gitterplatz. In Abbildung 5.7.b ist das leicht an den Sb-Atomen auf dem Interstitialplatz (Int) und auf einem der Adsorbatplätze (Ad1, Ad2) zu erkennen. Die anzupassenden Temperaturfaktoren sind mit den Splitpositionen korreliert, das bedeutet durch eine ungeeignete Wahl der Temperaturfaktoren können falsche Bindungsabstände aus der Strukturoptimierung resultieren. Um diesem Problem vorzubeugen, wurde in dieser Arbeit ein Startmodell gewählt, welches schon relativ nah an der optimalen Struktur liegt. Die im nächsten Kapitel (Kap. 5.2.5) vorgestellten Atomkoordinaten, welche aus *ab-initio*-Rechnungen nach der Dichtefunktionaltheorie für diese Atomanordnung folgten, dienten für die Aufstellung des Startmodelles. Ausgehend von diesem Startmodell liefert die Optimierung der Temperaturfaktoren jetzt Werte, welche nicht die Bindungsabstände verfälschen sollten. In die Optimierung gingen ein Temperaturfaktor für alle Germaniumatome und jeweils ein Temperaturfaktor für jedes Antimon ein. Alle 4 Temperaturfaktoren wurden isotrop gerechnet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.3 dargestellt. Im nächsten Schritt wurden die 66 strukturellen Parameter optimiert. Unter Berücksichtigung aller zu optimierender Parameter stellt sich ein R-Wert $R_u(|F|) = 11.8\%$ ein. In den Abbildungen 5.9, 5.15 und 5.16 sind die experimentellen und theoretischen Intensitäten für dieses Modell eingezeichnet. Die optimierten Atomkoordinaten der asymmetrischen Einheit sind für dieses Modell in Tabelle 5.3 dargestellt. Zum Vergleich mit der Volumenstruktur des Germaniums werden ebenfalls die idealen Volumenpositionen erwähnt. Im Gegensatz zu der Antimonadsorption auf den niedrig indizierten Si- und Ge-Oberflächen weichen die Ge-Substratome der Sb/Ge(113) Oberfläche zum Teil massiv von ihren idealen Volumenpositionen ab. Speziell die Germaniumatome Nr. 7 und 8 (Abb. 5.8 u. Tab. 5.3) werden durch den Einbau des Sb-Interstitialatoms um 0.7\AA (Ge 7) bzw. 1\AA (Ge 8) aus ihren Volumenpositionen ausgelenkt.

In der 0.5ML Ad-Atom-Rekonstruktion sind die Sb-Atome auf den Adsorbatplätzen symmetrisch äquivalent. Durch den Einbau des Sb-Interstitialatoms müssen jetzt aber drei symmetrisch unabhängige Sb-Adsorbatatome (Ad1-3) unterschieden werden. Obwohl die Sb-Atome Ad1 und Ad2 in einer Reihe entlang der [1-10]-Richtung angeordnet sind, können sie nicht über Symmetrioperationen ineinander übergeführt werden. Nach der Strukturoptimierung weichen ihre Positionen entlang y und z nicht unwesentlich von einander ab ($\Delta y = 0.18\text{\AA}$ und $\Delta z = 0.24\text{\AA}$). Diese Auslenkungen aus den symmetrischen Positionen lassen sich durch elastische Verzerrungen des Kristallgitters erklären. Das Sb-Interstitialatom (Int) bildet mit einem benachbarten Interstitialatom einen Dimer (Abb.5.8). Diese Atome werden zu ihrem Dimerpartner hin ausgelenkt (Pfeil). Das Orbital des darunterliegenden Ge-Substratatoms (8) wird dadurch verzerrt. Dieses Ge-Atom ist nach oben hin mit drei Sb-Atomen (Int, Ad1 u. Ad2) und nach unten mit einem weiteren Ge-Atom gebunden. Durch eine Rotation des Ge-Orbitals (8) minimieren sich

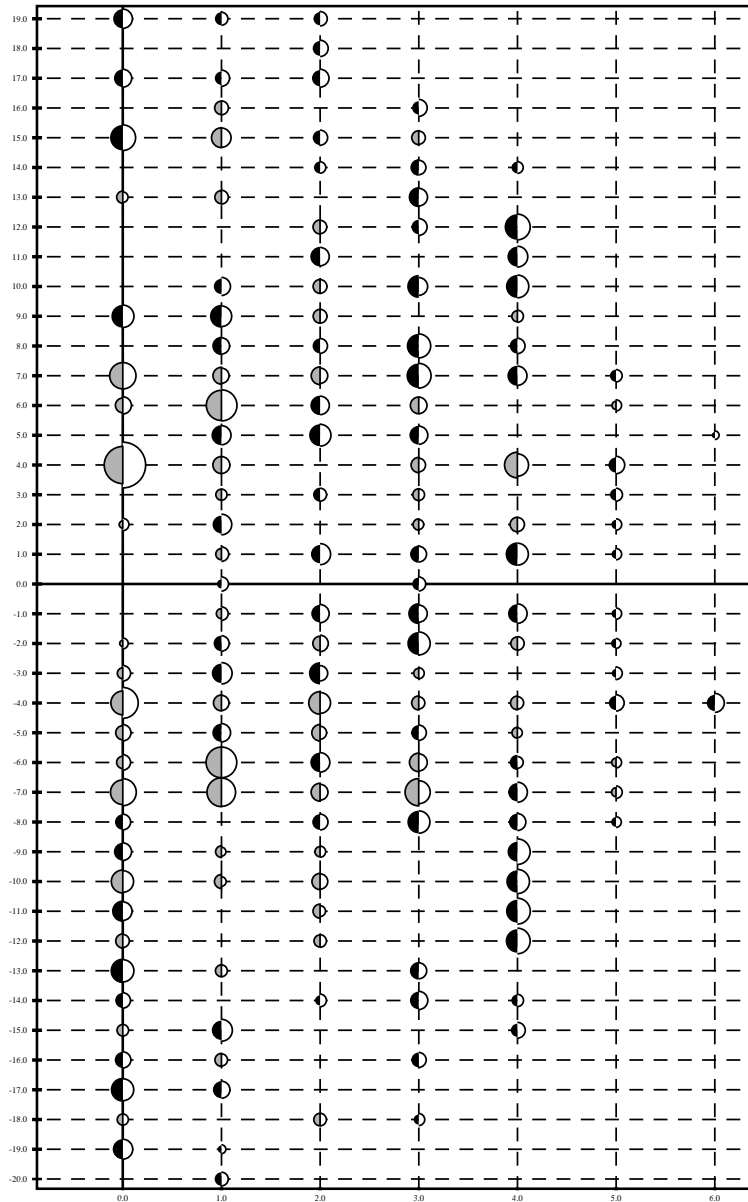


Abbildung 5.9: Vergleich der experimentellen und theoretischen Inplane-Intensitäten. Die Intensitäten sind mit zwei Skalenfaktoren dargestellt. Durch den zweiten Skalenfaktor werden schwache Intensitäten größer und damit deutlicher dargestellt. Die grauen (starke Reflexe) und schwarzen (schwache Reflexe) Halbkreise stellen die experimentellen Intensitäten dar, während die weißen Halbkreise die theoretischen Intensitäten des Ad-Atom-Interstitialmodells aus der Röntgenanalyse repräsentieren.

Tabelle 5.3: Atompositionen die sich aus der Optimierung der Röntgendaten für das Ad-Atom-Interstitialmodell ergeben und die idealen Volumenpositionen sind in relativen Einheiten, die Schwingungsamplituden u sind in absoluten Einheiten [\AA] angegeben. Länge der Einheitsvektoren: $|a| = 4.00\text{\AA}$, $|b| = 13.26\text{\AA}$, $|c| = 18.76\text{\AA}$

Nr.	Sorte	Ad-Pos.	c(2x2) SXR D [rel. Koord.]	Bulk [rel. Koord.]	$u[\text{\AA}]$
1.	Sb	Ad1	(0.000, 0.140,-0.011)		0.10
2.	Sb	Ad3	(0.508, 0.547,-0.022)		0.08
3.	Sb	Int	(0.639, 0.856, 0.006)		0.09
4.	Sb	Ad2	(1.000, 0.126, 0.002)		0.10
5.	Ge		(0.000, 0.270,-0.120)	(0.00, 0.27,-0.11)	0.08
6.	Ge		(0.000, 0.467,-0.108)	(0.00, 0.45,-0.09)	0.08
7.	Ge		(0.500, 0.720,-0.097)	(0.50, 0.77,-0.11)	0.08
8.	Ge		(0.500, 0.027,-0.071)	(0.50, 1.95,-0.09)	0.08
9.	Ge		(1.000, 0.273,-0.114)	(1.00, 0.27,-0.11)	0.08
10.	Ge		(1.000, 0.456,-0.078)	(1.00, 0.45,-0.09)	0.08
11.	Ge		(0.000, 0.544,-0.212)	(0.00, 0.55,-0.20)	0.08
12.	Ge		(0.000, 0.730,-0.182)	(0.00, 0.73,-0.18)	0.08
13.	Ge		(0.475, 0.051,-0.201)	(0.50, 0.05,-0.20)	0.08
14.	Ge		(0.503, 0.236,-0.188)	(0.50, 0.23,-0.18)	0.08
15.	Ge		(1.000, 0.539,-0.207)	(1.00, 0.55,-0.20)	0.08
16.	Ge		(1.000, 0.711,-0.187)	(1.00, 0.73,-0.18)	0.08
17.	Ge		(0.000, 0.819,-0.283)	(0.00, 0.82,-0.30)	0.08
18.	Ge		(1.000, 0.003,-0.260)	(1.00, 0.00,-0.27)	0.08
19.	Ge		(0.520, 0.320,-0.308)	(0.50, 0.32,-0.30)	0.08
20.	Ge		(0.500, 0.501,-0.277)	(0.50, 0.50,-0.27)	0.08
21.	Ge		(1.000, 0.817,-0.293)	(1.00, 0.82,-0.30)	0.08
22.	Ge		(0.000, 0.000,-0.269)	(0.00, 0.00,-0.27)	0.08
23.	Ge		(1.000, 0.088,-0.387)	(1.00, 0.09,-0.39)	0.08
24.	Ge		(1.000, 0.271,-0.367)	(1.00, 0.27,-0.36)	0.08
25.	Ge		(0.500, 0.592,-0.393)	(0.50, 0.59,-0.39)	0.08
26.	Ge		(0.499, 0.776,-0.368)	(0.50, 0.77,-0.36)	0.08
27.	Ge		(0.000, 0.093,-0.386)	(0.00, 0.09,-0.39)	0.08
28.	Ge		(0.000, 0.272,-0.367)	(0.00, 0.27,-0.36)	0.08

die Spannungen. Die Rotation des Ge-Orbitals zieht eine Auslenkung der beiden Sb-Ad-Atome (Ad1 u. Ad2) nach sich. Da diese Sb-Atome auf den Spiegelebenen liegen, dürfen sie nicht in x-Richtung ($[1\bar{1}0]$) verschoben werden. Sie werden in y-Richtung ($[33\bar{2}]$) unter umgekehrten Vorzeichen ausgelenkt (Abb.5.8).

Anhand des Strukturmodells läßt sich jetzt auch die Entstehung der diffusen Streifen im Beugungsbild (Abb. 5.4.d) erklären. Die diffusen Streifen treten entlang der $[33\bar{2}]$ -Richtung auf, während in $[1\bar{1}0]$ -Richtung die Beugungsreflexe scharf sind. Auf den Realraum übertragen bedeutet das, daß die Oberfläche in $[1\bar{1}0]$ -Richtung sehr gut geordnet ist, jedoch in $[33\bar{2}]$ -Richtung deutlich fehlgeordnet ist. Für die $c(2 \times 2)$ -Sb/Ge(113) Oberfläche läßt sich die Fehlordnung durch Antiphasendomänen beschreiben. Die Antiphasendomänen werden durch die Ordnung bzw. Fehlordnung der Interstitialatome verursacht (Abb. 5.10). Nach dem Einbau eines Interstitialatoms (Abb. 5.10 Nr. 2) bildet es mit einem benachbarten Interstitialatom (Abb. 5.10 Nr. 1 oder 3) einen Dimer. Existieren in der näheren Umgebung noch keine Dimere, besteht für beide Nachbarn (1 u. 3) dieselbe Wahrscheinlichkeit um für die Bildung des Dimers herangezogen zu werden. Nachdem der erste Dimer gebildet worden ist (z.B. 1 u. 2), steht somit für das verbliebene Nachbaratom (3) das Dimerpartneratom fest (4). Alle weiteren eingebauten Sb-Interstitialatome bilden ausgehend von diesem "Keim" ihre Dimere zu gut geordneten langen Ketten. Die Anordnung der Dimere entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung sind deshalb stark korreliert. Die Dimere bilden in dieser Richtung lange Ketten, welche sich in den scharfen Reflexe widerspiegeln. Im Gegensatz dazu sind die Dimerreihen untereinander aber nur schwach gekoppelt. Die Sb-Interstitialatome verursachen durch die Dimerisierung Verzerrung des umliegenden Kristallgitters, welche mit dem Abstand von Dimer stark abnehmen. Die Dimerreihen sind 13.26Å von einander getrennt, somit sind die Spannung dann größtenteils abgebaut. Benachbarte Dimerketten "spüren" deshalb auch nur wenig von der Anordnung der Anderen. In der idealen Anordnung der $c(2 \times 2)$ -Sb/Ge(113) Überstruktur sind die Dimere von einer Reihe zur Nächsten um eine halbe Überstruktureinheit zellenlänge (4Å) versetzt. Es tritt eine Antiphasengrenze auf, wenn die Dimere nicht mehr versetzt sind (Abb. 5.10). Entlang der $[33\bar{2}]$ -Orientierung ist dann die Oberfläche stark fehlgeordnet und es bilden sich die diffusen Streifen zwischen den Überstruktureflexen. Existiert überhaupt keine Ordnung in dieser Richtung, verschwinden sogar die Überstruktureflexe. Eine gut geordnete Struktur, bei der keine diffusen Intensitäten zwischen den Reflexe zu beobachten war, wurde für das System Sb/Ge(113) durch Heizen bei hohen Temperaturen (1120K) und langsames Abkühlen ($1\text{K}/\text{min}$) erhalten.

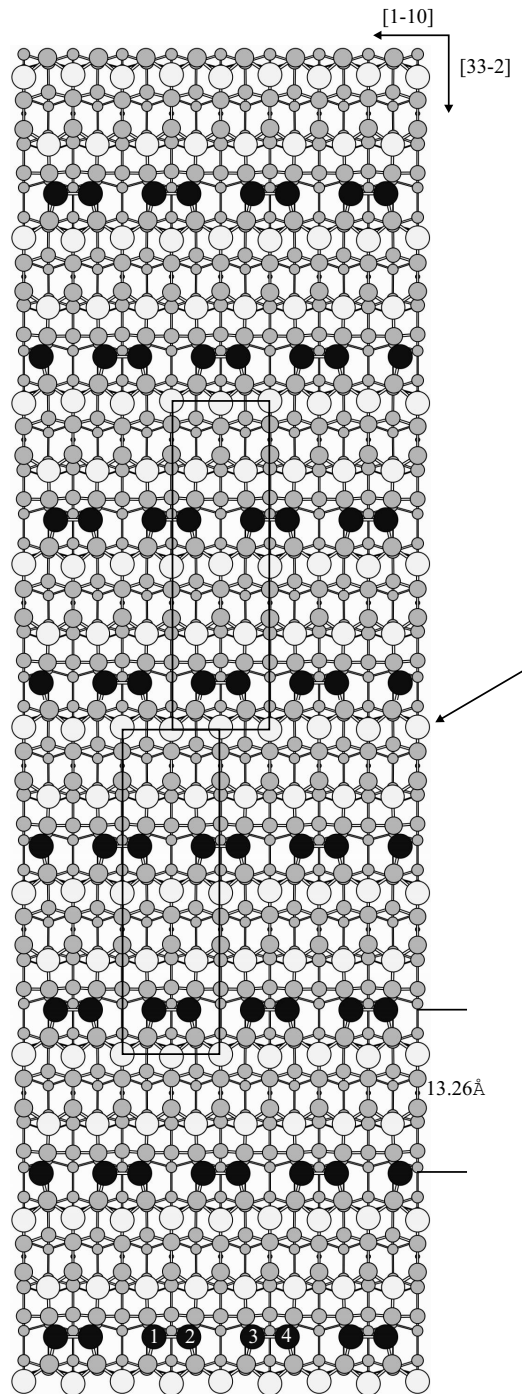


Abbildung 5.10: In der Zeichnung sind zwei Antiphasendomänen dargestellt. Die Domänengrenze verläuft auf Höhe der Markierung parallel zur $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Die obere Domäne ist gegenüber der Unteren um eine halbe Überstruktureinheitenlänge (4\AA) entlang $[1\bar{1}0]$ versetzt. Die Sb-Dimeratome sind schwarz, die restlichen Sb-Atome hellgrau und die Ge-Atom dunkelgrau gezeichnet. Repräsentativ sind zwei $c(2\times 2)$ -Überstruktureinheitenzellen für je eine Domäne eingezeichnet.

5.2.5 DFT-Rechnungen

Zur Unterstützung der Interpretation der Experimente wurden für die Adsorption von Sb auf Ge(113) von K. Schroeder ² *ab-initio*-Rechnungen durchgeführt. Diese Rechnungen ermöglichen es, die Gesamtenergie und die Gleichgewichtslagen verschiedener Modellstrukturen zu bestimmen. Im Folgenden werden kurz die Grundlagen für diese *ab-initio*-Rechnungen vorgestellt. Für weiterführende Informationen zur Methode wird der Leser auf die zusammenfassende Darstellung von Payne et al. [Pay92] verwiesen.

Elektronenstruktur

Ein System von N Elektronen in einem Gitter positiv geladener Atomrümpfe wird durch eine Vielteilchenwellenfunktion beschrieben. Bereits für eine kleine Anzahl von Elektronen ist dieses Problem nicht mehr exakt lösbar. Einen Ausweg bietet hier die Dichtefunktionaltheorie, in der anstatt der Vielteilchenwellenfunktion die Elektronendichte $n(\vec{r})$ als elementare Größe eingeführt wird. Durch die Minimierung des Energiefunktionals $E[n]$ kann die Grundzustandsdichte bestimmt werden:

$$E[n] = T_0[n] + E_{ext}[n] + E_H[n] + E_{xc}[n] \quad (5.5)$$

$$E_{ext}[n] = \int d^3r n(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) \quad (5.6)$$

$$E_H[n] = \int d^3r d^3r' \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (5.7)$$

Das Funktional $T_0[n]$ berücksichtigt die kinetische Energie nicht wechselwirkender Elektronen. Die potentielle Energie $E_{ext}[n]$ setzt sich aus der Wechselwirkung der Elektronen mit einem externen Potential bzw. mit dem Potential der positiv geladenen Atomkerne zusammen. Mit E_H wird die Coulomb-Wechselwirkung der Elektronen untereinander in der Hartree-Näherung beschrieben. Das unbekannte Austausch-Korrelations-Funktional $E_{xc}[n]$ enthält die Beiträge, die aus dem Vielteilchencharakter des Problems resultieren. Um die Dichtefunktionaltheorie sinnvoll anwenden zu können, ist es nötig, eine brauchbare Näherung des Austausch-Korrelations-Funktional zu finden. Die lokale Dichte Näherung (LDA) liefert eine einfache aber gute Näherung, welche sich bis heute bestens bewährt hat. In der LDA wird das Austausch-Korrelations-Funktional konstruiert mit der Annahme, daß die Austausch-Korrelations-Energiedichte $\epsilon_{xc}[n(\vec{r})]$ des realen Elektronengases am Ort \vec{r} gleich der Austausch-Korrelations-Energiedichte eines homogenen Elektronengases mit der gleichen Dichte ist. Das Austausch-Korrelations-Funktional läßt sich dann mit der durch Quanten-Monte-Carlo-Methoden [Vos80] bestimmten Energiedichte $\epsilon_{xc}^{hom}[n(\vec{r})]$ des homogenen Elektronengases wie folgt berechnen:

$$E_{xc}^{LDA}[n] = \int d^3r \epsilon_{xc}^{hom}[n(\vec{r})]n(\vec{r}) \quad (5.8)$$

Die meisten physikalischen Eigenschaften in Molekülen oder Festkörpern werden durch die Valenzelektronen bestimmt. Daher wird die Elektronenverteilung eines Atoms in zwei

²K. Schroeder, Institut für Festkörperforschung Theorie III, Forschungszentrum Jülich GmbH

Bereiche aufgeteilt. Im Rumpfbereich ($r < R_c$) befinden sich die stark lokalisierten Elektronen der inneren Schalen. Deren Zustände lassen sich gut durch die Rumpfstände des freien Atoms beschreiben. Im Valenzbereich ($r > R_c$), der auch den ganzen Zwischengitterbereich erfaßt, befinden sich die Elektronen, welche unter anderem zu den Bindungen im Kristall beitragen. Das Konzept der Pseudopotentialmethode sieht vor, die realen Coulomb-Potentiale für Valenzelektronen durch glatte nicht singuläre Potentiale zu ersetzen (Abb. 5.11.a). Diese Pseudopotentiale müssen so gewählt werden, daß sie

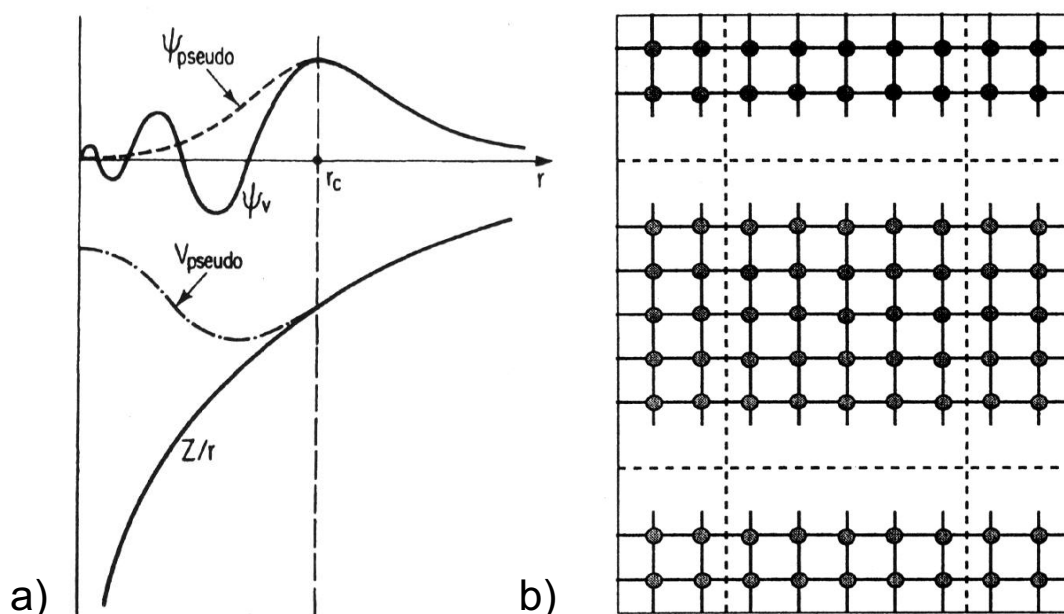


Abbildung 5.11: a) Pseudopotential und Pseudowellenfunktion. Im Rumpfbereich ($r < R_c$) wird das reale Potential durch ein glattes, nicht singuläres Pseudopotential ersetzt. Im Valenzbereich ($r > R_c$) muß das Pseudopotential das reale Potential optimal reproduzieren. Die Pseudopotentiale müssen so gewählt werden, daß im Rumpfbereich glatte knotenlose Wellenfunktionen folgen, die im Valenzbereich die realen Wellenfunktionen widerspiegeln. b) Die Oberfläche wird aus der periodischen Anordnung einer inversionssymmetrischen Superzelle aufgebaut.

einerseits im Valenzbereich die realen Potentiale optimal beschreiben und daß andererseits die Pseudo-Eigenfunktionen für Valenzelektronen im Rumpfbereich knotenlos und möglichst glatt sind. Für die Anordnung der Atome werden sogenannte Superzellen verwendet, welche in etwa den bisher verwendeten Überstruktureinheitszellen entsprechen. Da die Rechenzeit stark mit der Anzahl der zu optimierenden Atome ansteigt, empfiehlt es sich, anstatt der bisher in dieser Arbeit verwendeten rechteckigen zentrierten $c(2 \times 2)$ -Einheitszelle eine primitive schiefwinklige (2×2) -Superzelle aufzustellen (Abb. 5.12). Der Informationsgehalt beider Einheitszellen unterscheidet sich jedoch nicht. Durch die Translationsinvarianz der Superzelle lateral zur Oberfläche kann die Kristalloberfläche durch die Anwendung periodischer Randbedingungen mit der Superzelle beschrieben werden. Die Atomanordnung innerhalb der Superzelle wird inversionssymmetrisch gewählt (Abb. 5.11.b). Die Superzelle weist zwei Oberflächen auf, welchen durch eine genügend dicke

Substratschicht getrennt sein müssen, um sich nicht gegenseitig zu beeinflussen. In den hier vorgestellten DFT-Rechnungen wurden zweimal 4 Lagen Germanium plus zweimal eine Lage Antimon berücksichtigt. Die mittleren zwei Germaniumlagen wurden während der Rechnungen nicht optimiert. Senkrecht zur Oberfläche ist die Periodizität gebrochen, deshalb werden wie in Abbildung 5.11.b dargestellt über bzw. unter den Oberflächen ein Vakuumbereich definiert. Durch diesen Trick wird eine Translationsinvarianz der Superzelle senkrecht zur Oberfläche künstlich erzeugt (Abb. 5.11.b). Der Vakuumbereich muß ebenfalls groß genug sein, so daß sich die Oberflächen nicht gegenseitig beeinflussen. Der Vakuumabstand entspricht in den Sb/Ge(113)-Rechnungen einem Äquivalent von 4 Ge(111)-Doppellagen. Durch die dreidimensionale Periodizität der Superzelle lassen sich die Wellenfunktionen und Potentiale im reziproken Raum durch eine Basis aus ebenen Wellen darstellen. Die Anwendung der Pseudopotentialmethode erlaubt das Abbrechen der eigentlich unendlichen Fourierreihe bei endlichen Werten. Für die Abbruchbedingung wird die Cut-off-Energie E_{max} definiert:

$$E_{max} = \frac{\hbar^2}{2m_e} G_{max}^2 \quad (5.9)$$

In den Sb/Ge(113)-Rechnungen wurden die Rechnungen bis zu einer Cut-off-Energie von 13.69 Ry ($G_{max} = 3.7 a.u.^{-1}$) durchgeführt. Die Bestimmung der Gesamtenergie oder der Ladungsdichte erfolgt über eine Integration innerhalb der Brillouin-Zone. Diese Integration wird numerisch durch eine gewichtete Summation über eine endliche Anzahl sogenannter spezieller \vec{k} -Punkte approximiert. In den Sb/Ge(113)-Rechnungen wurde die Gesamtenergie mit $4 \times 2 \times 1$ - \vec{k} -Punkten berechnet. Die Auswahl wurde so getroffen, daß die \vec{k} -Punkte im Reziproken Raum in etwa äquidistant entlang den Hauptachsen der Superzelle verteilt sind.

Strukturoptimierung

Um die Gleichgewichtsstruktur einer adsorbatbedeckten Oberfläche zu bestimmen, muß man das Minimum der Energie als Funktion der Atomkoordinaten suchen. In den DFT-Rechnungen wurden dazu die Kräfte auf die Atome berechnet und die Konfiguration durch Quasi-Newton-Methoden so lange verändert, bis die Maximalkraft auf ein Atom kleiner als 1mRyd/a.u. war. Die Gesamtenergie der Superzelle wird dabei mit einer Genauigkeit von 10^{-6} Ryd bestimmt und die Atompositionen haben einen Fehler < 0.05 Å. In den Rechnungen wurden alle Atome außer den mittleren Atomlagen relaxiert. Die Kräfte auf die Atome werden im Rahmen der DFT durch Ableitung der Gesamtenergie gewonnen:

$$\vec{F}^n = -\frac{\partial}{\partial \vec{R}^n} (E_{el}[n|\{R\}] + E_{EW}[\{R\}]) \quad (5.10)$$

Dabei ist $E_{el}[n|\{R\}]$ die elektronische Gesamtenergie des Grundzustands zu einer vorgegebenen Anordnung der Atome ($\{R\} = (\vec{R}^1, \vec{R}^2, \dots, \vec{R}^n)$) und $E_{EW}[\{R\}]$ die Ewald-Energie auf Grund der Coulombwechsellwirkung der Ionenrümpfe. Zu Beginn der Rechnungen wurde für das Pseudopotential von Germanium die Gleichgewichtsstruktur des Germaniumvolumenkristalls berechnet. Bei einer Cut-off-Energie $E_{max} = 13.69$ Ry ergibt sich eine

Gleichgewichtsgitterkonstante $a_0 = 5.6356\text{\AA}$. Die Qualität der gewählten Pseudopotentiale erweist sich als sehr gut, die theoretische Gleichgewichtsgitterkonstante weicht von der experimentellen Gitterkonstante ($a_0 = 5.6576\text{\AA}$) nur um 0.39% ab. Die Relaxation der Gitterkonstante ist nötig, damit nicht künstlich hervorgerufene Verspannungen des Substrats die Rechnungen verfälschen. Die Atompositionen aus den DFT-Rechnungen in Tabelle 5.6 wurden deshalb auf die experimentelle Gitterkonstante normiert.

Energievergleich

Ausgehend von dem relaxierten Substrat wurden für 5 Sb/Ge(113)-Strukturmodelle die Gesamtenergie und die relaxierten Atompositionen der obersten Lagen bestimmt. Die gerechneten Adsorbatmodelle sind zum Teil mit einer unterschiedlichen Anzahl an Sb-Atomen pro Superzelle bedeckt. Um die Energien dieser verschiedenen Modelle vergleichen zu können, muß die Gesamtenergie der Systeme um die Energie des Differenzbetrags der Bedeckung korrigiert werden. Die im vorhergehenden Kapitel vorgestellten Ad-Atom- und Ad-Atom-Interstitial- Modelle besitzen zum Beispiel 8 (0.5ML) bzw. 12 (0.75ML) Antimonatome pro (2x2)-Superzelle (mit zwei Oberflächen). Um die Gesamtenergie der beiden Modelle vergleichen zu können, addiert man zur Gesamtenergie des Ad-Atom-Modells die Energie von 4 Antimonatomen hinzu. Als Referenzenergie für das Antimon wurde die Gesamtenergie eines Sb_4 -Clusters berechnet. Diese Wahl erscheint sinnvoll, da Antimon in Form von Sb_4 -Clustern auf den Ge- und Si-Oberflächen adsorbiert [Müs96]. Somit vergleicht man die Gesamtenergie eines Modells mit 12 Sb-Atomen mit der Gesamtenergie eines Modells mit 8 Sb-Atomen plus der Energie eines freien Sb_4 -Clusters im Vakuum. Tatsächlich wurden aber für den Vergleich der Energien in Tabelle 5.4 die Gesamtenergien der Modelle mit 16 Sb-Atomen (1ML) als Vergleichswert verwendet. Das bedeutet, zu den Energien der Modelle mit 8 bzw. 12 Sb-Atomen wurden die Energie eines bzw. zweier Sb_4 -Cluster addiert. In Tabelle 5.4 sind drei Modelle mit c(2x2)-Einheitszelle (rechtwinklige Aufstellung) (Ad-Atom-Interstitial- (Abb. 5.12.c), Ad-Atom-Tetramer- (Abb. 5.12.d) und Kombinationsmodell (Abb. 5.12.a)) und zu Vergleichszwecken das p(1x1)-Ad-Atom- (Abb. 5.12.b) und das c(2x1)-Tetramer-Modell (Abb. 5.12.e) aufgeführt. Im Tetramer-Modell adsorbiert das Antimon auf den beiden Substitutionsplätzen und die beiden benachbarten (001)-artigen Sb-Atome dimerisieren. Der Unterschied zum Ad-Atom-Tetramer-Modell besteht darin, daß hier in jeder Reihe ein Tetramer auftritt (Abb. 5.12.e). Durch diese Anordnung ist die Spiegelsymmetrie gebrochen, es verbleibt nur noch die Gleitspiegelebene. Jedoch treten jetzt zwei Spiegeldomänen auf. Das Kombinationsmodell ist eine Kombination aus dem Ad-Atom-Interstitialmodell und dem Tetramer-Modell, dabei erfolgt der prinzipielle Aufbau wie im ersten Modell nur adsorbiert in jeder zweiten Adsorbatposition ein weiteres Sb-Atom (Abb. 5.12.a). An dieser Position bildet sich dann ein nicht symmetrischer Tetramer. In einem weiteren Modell wurde versucht die zweite Ge-Ge-Bindung im Ad-Atom-Interstitial-Modell aufzubrechen und dort ein weiteres Sb-Interstitial-Atom einzubauen. Die Rechnungen haben jedoch ergeben, daß diese Struktur nicht stabil ist und daß das Antimon nicht mit den Ge-Atomen bindet. Die Sb-Atome bilden statt dessen über der Oberfläche einen Dimer.

Bindungsenergie

Die mittlere Bindungsenergie des Antimons liefert zusätzlich zur Gesamtenergie weitere Informationen über die Stabilität einer Modellstruktur:

$$\langle E_B \rangle = \frac{1}{n} [E_{tot}(nSb/Ge(113)) - E_{tot}(Ge(113)) - \frac{n}{4} E_{tot}(Sb_4)] \quad (5.11)$$

$\langle E_B \rangle$: mittlere Bindungsenergie pro Sb-Atom

$E_{tot}(nSb/Ge(113))$: Gesamtenergie der mit n Sb-Atomen bedeckten Ge-Oberfläche

$E_{tot}(Ge(113))$: Gesamtenergie der reinen Ge-Oberfläche

$E_{tot}(Sb_4)$: Gesamtenergie eines Sb_4 -Clusters

Es muß noch angemerkt werden, daß die Gesamtenergie der reinen Ge-Fläche nicht für das Strukturmodell der c(3x1)-Rekonstruktion [Vog98] berechnet worden ist. Um die mittlere Bindungsenergie abzuschätzen, reicht es aber die Gesamtenergie einer relaxierten (2x2)-Superzelle zu berechnen. Die Gesamtenergie dieser Struktur ist sicher etwas höher als die der c(3x1)-Rekonstruktion, sie ändert aber nichts an den Verhältnissen der mittleren Bindungsenergien. Eine weitere Möglichkeit, um die verschiedenen Strukturvorschläge vergleichen zu können, ist die mittlere zusätzliche Bindungsenergie $\langle E_{zB} \rangle$. Hierbei wird der Energiegewinn einer Oberfläche betrachtet, der auftritt, wenn zusätzlich weiteres Antimon auf dieser Oberfläche adsorbiert:

$$\langle E_{zB} \rangle = \frac{1}{4} [E_{tot}(nSb/Ge(113)) - E_{tot}((n-4)Sb/Ge(113)) - E_{tot}(Sb_4)] \quad (5.12)$$

$\langle E_{zB} \rangle$: mittlere zusätzliche Bindungsenergie pro Sb-Atom

In Tabelle 5.4 sind die Gesamt- und Bindungsenergien der 5 berechneten Strukturmodelle aufgelistet. Die Gesamtenergie des 1ML Tetramermodells erweist sich am niedrigsten. Energetisch etwas ungünstiger sind das Ad-Atom-Interstitial- und das Kombinationsmodell. Das Ad-Atom-Modell ist deutlich ungünstiger als das Ad-Atom-Tetramer-Modell, welches wiederum eine höhere Gesamtenergie als die beiden vorher genannten Modelle besitzt. Zusätzlich besitzt das Ad-Atom-Interstitialmodell die größte mittlere zusätzliche Bindungsenergie. Das heißt beim Schritt von 0.5ML Sb zu 0.75ML Sb wird mehr Energie gewonnen wie beim Schritt von 0.75ML Sb zu 1ML Sb.

Der Adsorptionsvorgang läßt sich aus den Ergebnissen der DFT-Rechnungen wie folgt erklären: Für Bedeckungen bis 0.5ML adsorbiert das Antimon auf dem dreifach koordinierten Adsorbatplatz. Die DFT-Rechnungen ergeben, daß die Sb-Ge- (1-5, 2-7, 4-9) und die obersten Ge-Ge-Bindungen (5-6, 7-8, 9-10) um ca. 12% gegenüber der Summe der kovalenten Radien gestreckt sind (Tab. 5.5). Diese Bindungen verlaufen parallel zur $[3\bar{3}\bar{2}]$ -Richtung. Die übrigen Sb-Ge-Bindungen (1-8, 2-6, 2-10, 4-8) sind dagegen nur um ca. 3% gedehnt, während die restlichen Ge-Ge-Bindungen sogar ihre Volumenwerte behalten. Die stark gestreckten Sb-Ge- und Ge-Ge-Bindungen sind ein Hinweis auf große Spannungen, die in $[3\bar{3}\bar{2}]$ -Richtung verlaufen. Diese Spannungen werden bei einem weiteren Sb-Angebot durch den Einbau des Sb-Interstitialatoms kompensiert. Die Spannungen

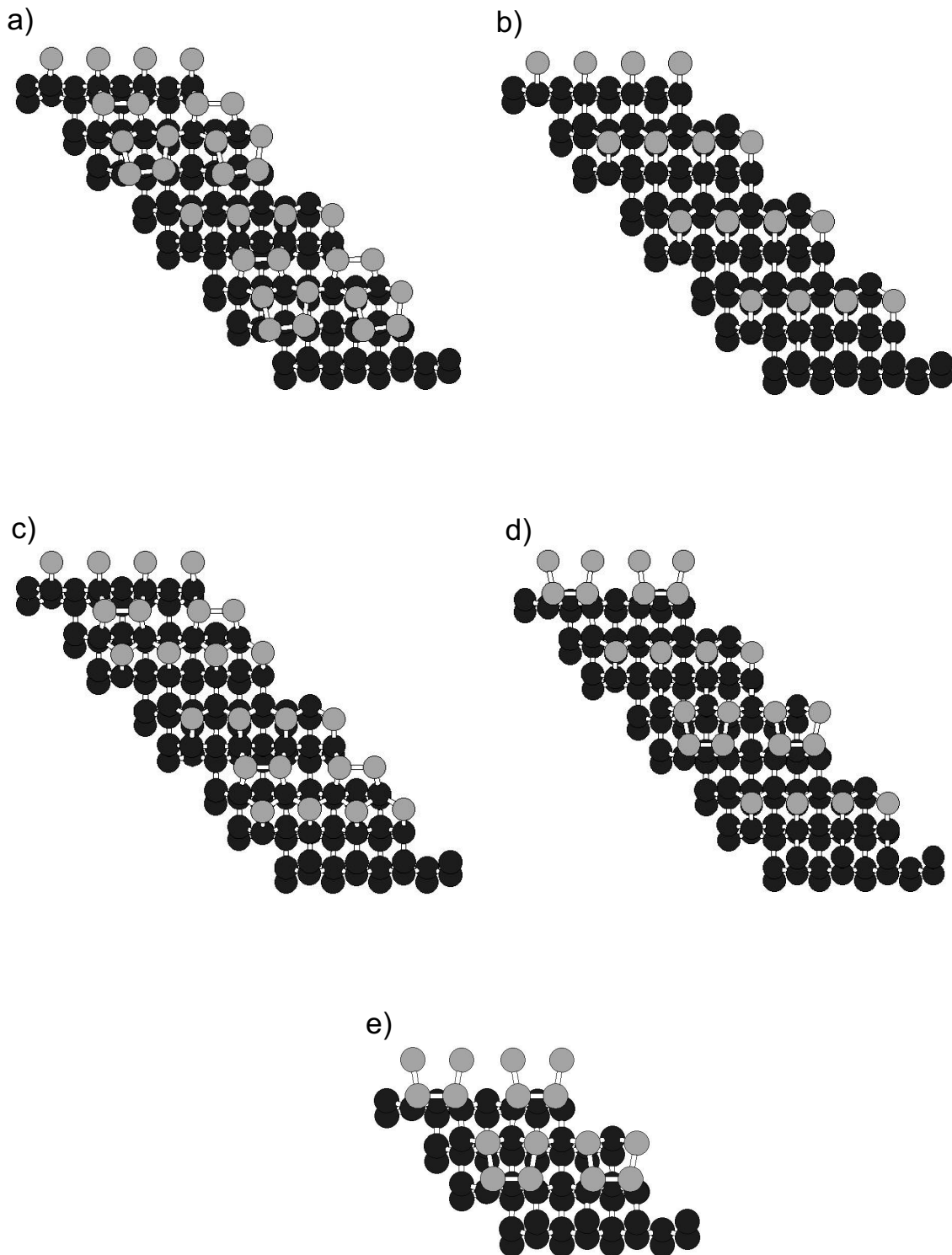


Abbildung 5.12: a) Kombinationsmodell (1ML), b) Ad-Atommodell (0.5ML), c) Ad-Atom-Interstitialmodell (0.75ML), d) Ad-Atom-Tetramermodell (0.75ML), e) Tetramermodell (1ML). Für die Darstellung der Strukturmodelle wird eine (2×2)-Superzelle (Ausnahme: Tetramermodell (2×1)-Superzelle) gewählt. Bei den Superzellen werden nur die oberen Hälften ($z \geq 0$) gezeichnet.

Tabelle 5.4: Gesamt- und Bindungsenergien der 5 Strukturmodelle

Modell	a) Θ_{Sb} [ML]	b) $n(Sb)$ [$\frac{Sb}{(2 \times 2)}$]	c) E_{tot} [Ry]	d) $E_{tot}(1ML Sb)$ [Ry]	d) $\langle E_B \rangle$ [Ry]	e) $\langle E_{zB} \rangle$ [Ry]
Sb ₄ -Cluster		4	-44.58			
Ge(113) o. Sb	0	0	-509.16	-687.49		
Ad-Atom	0.5	8	-599.04	-688.21	-0.0897	
Ad-Atom Tetramer	0.75	12	-644.06	-688.64	-0.0961	-0.1089
Ad-Atom Interst.	0.75	12	-644.17	-688.75	-0.1051	-0.1360
Komb. Mod.	1	16	-688.75	-688.75	-0.0788	-0.0002
Tetramer	1	16	-688.94	-688.94	-0.0908	-0.0479

in $[3\bar{3}2]$ -Richtung sind jetzt deutlich reduziert. Dies äußert sich darin, daß jetzt die vorher massiv gestreckten Bindungen Werte im Bereich der Summe der kovalenten Radien angenommen haben. Aus den Bindungslängen und den Bindungswinkel läßt sich auch schliessen, daß jetzt hauptsächlich Spannungen auftreten, die aus Abweichung der idealen Bindungswinkel resultieren. Die aus den DFT-Rechnungen resultierende Atomanordnung und die Gesamtelektronendichte des Ad-Atom-Interstitialmodells sind in Abbildung 5.13 dargestellt. In Abbildung 5.14 sind die Gesamtenergien der gerechneten Modellstrukturen gegen die Antimonbedeckung aufgetragen. In der Grafik wurden die Energieverläufe zwischen zwei Modellen interpoliert, welche durch eine einfache Adsorption von Antimon ineinander übergehen. Damit ist gemeint, daß bei dem Übergang keine große Umordnung stattfindet. Das Ad-Atommodell kann zum Beispiel durch den Einbau des Sb-Interstitialatoms in das Ad-Atom-Interstitialmodell oder durch die Hinzunahme eines weiteren Sb-Atoms auf dem Adsorbatplatz in das Ad-Atom-Tetramermodell übergehen. Im Gegensatz dazu besteht ohne eine Umordnung der Oberfläche keine Möglichkeit für den Übergang vom 0.75ML Ad-Atom-Interstitial- zum 1ML Tetramermodell. Die eingezeichneten Geraden in Abbildung 5.14 geben dann die Gesamtenergie eines Systems wieder, bei dem der Anteil x der Oberfläche mit Superzellen der höheren Bedeckung und der Anteil $1-x$ mit Superzellen der niedrigeren Bedeckung bedeckt sind:

$$E_{tot}(x) = x E_{tot}(nSb/Ge(113)) + (1-x)[E_{tot}((n-4)Sb/Ge(113))E_{tot}(Sb_4)] \quad (5.13)$$

In der Abbildung ist leicht zu erkennen, daß beim Übergang vom Ad-Atom-Interstitial- zum Kombinationsmodell kein weiterer Energiegewinn eintritt. Die Anordnung der Atome im Kombinationsmodell stellt energetisch betrachtet keinen Vorteil da. Da zusätzlich die mittlere Bindungsenergie des Antimons im 0.75ML Modell höher ist, wird das 0.75ML Modell von der Natur bevorzugt. Anders ist der Fall des Tetramermodells, hier liegt die Gesamtenergie der Superzelle unter der des Ad-Atom-Interstitialmodells. Es ist aber für den Übergang zwischen den beiden Anordnungen eine Umordnung der Oberfläche nötig. Ausgehend von dem 0.5ML Ad-Atommodell, kann das Tetramermodell durch eine einfache Adsorption über einen Zwischenschritt aus dem Ad-Atom-Tetramermodell gebildet werden. Das Ad-Atom-Tetramermodell besitzt in jeder zweiten Reihe schon einen Tetramer. Durch die Hinzunahme eines weiteren Sb-Atoms auf dem verbliebenen Adsorbatplatz kann ohne Umordnung das Tetramermodell gebildet werden. Jedoch ist der Verlauf der

Gesamtenergie für diesen Adsorptionsvorgang im Bereich von 0.5-0.8ML Sb ungünstiger als der Verlauf für das Ad-Atom-Interstitialmodell (Abb. 5.14). Eine weitere Möglichkeit wäre, wenn die Superzellen des Ad-Atom- und des Tetramersmodells gleichzeitig auf der Oberfläche existieren würden. Aber auch dieser Adsorptionsvorgang ist in weiten Bereichen nicht der energetisch Günstigste (Abb. 5.14). Mit diesen Gründen und der Tatsache, daß das Antimon im Ad-Atom-Interstitialmodell am stärksten gebunden ist, läßt sich begründen, warum die 1ML (2x1)-Rekonstruktion nicht beobachtet wurde.

Aus den SPA-LEED- und AES-Messungen (Kap. 5.2.2) geht hervor, daß bei einer Sb-Bedeckung von ca. 0.5ML zwei Phasen auf der Oberfläche auftreten. Die p(1x1)-Überstrukturreflexe sind ein Hinweis auf die Existenz der 0.75ML Ad-Atom-Interstitialrekonstruktion. Die c(3x1)-Reflexe dagegen deuten darauf hin, daß Bereiche der Germaniumoberfläche unbedeckt bleiben. Der oben beschriebene Wachstumsprozeß für das Ad-Atom-Interstitialmodell spielt sich somit nur lokal ab. Die Ad-Atomrekonstruktion ist nicht stabil, die Interstitialatome werden in die Oberfläche eingebaut bevor die ganze Oberfläche mit Antimon bedeckt ist. Die Energiebetrachtung der Phasenübergänge in Abbildung 5.15 unterstützen diese Beobachtung. Die Koexistenz der c(3x1)- und der p(1x1) bzw. c(2x2)-Rekonstruktion ist energetisch günstiger als die 0.5ML Ad-Atom-Rekonstruktion.

5.2.6 Vergleich Röntgenanalyse mit DFT-Rechnungen

Die Atomkoordinaten des Ad-Atom-Interstitialmodells aus den DFT-Rechnungen fungierten als Basis für die Röntgenstrukturanalyse. Ausgehend von diesem Startmodell wurden zuerst die Temperaturfaktoren optimiert. Für dieses DFT-Modell erreicht die Übereinstimmung der theoretischen und experimentellen Intensitäten bereits einen guten Wert ($R_u(|F|) = 15.1\%$). Durch die anschließende Verfeinerung der Lageparameter verbesserte sich die Übereinstimmung auf $R_u(|F|) = 11.8\%$. In den Abbildungen 5.15 und 5.16 sind die theoretischen Intensitätsverläufe entlang der Gitterstäbe für beide Modelle (DFT, SXRD) gegenübergestellt. Für den Vergleich, werden in diesen Abbildungen zusätzlich auch die experimentellen Intensitäten dargestellt. Beide Modelle weisen, bis auf kleine Ausnahmen, einen ähnlichen Intensitätsverlauf auf und reproduzieren sehr gut die Modulationen in den experimentellen Gitterstäben. Die mit der DFT-Rechnung und der Röntgenstrukturanalyse optimierten Atomkoordinaten sind in Tabelle 5.6 dargestellt. Die Abweichungen zwischen dem SXRD- und DFT-Modell betragen maximal $\sim 0.3\text{\AA}$. Die Übereinstimmung der Atomkoordinaten beider Modelle ist im Rahmen anderer Vergleiche SXRD \longleftrightarrow DFT (z.B. (2x1)-Sb/Ge(111) [Tak96]) sehr gut. Die Bindungslängen des DFT-Modells liegen im Bereich der Summe der kovalenten Radien (Tab. 5.5). Die größte Abweichung tritt bei der Bindung 2-7 auf, sie wird im Verhältnis zu der Summe der kovalenten Radien um 2.6% gestreckt. Die Bindungslängen des SXRD-Modells weichen jedoch stärker ab. Die Sb-Ge-Bindung 4-9 weicht mit 9% am stärksten von der Summe der kovalenten Radien ab. Die Länge dieser Bindung entspricht der Länge aus den DFT-Rechnungen für das 0.5ML Ad-Atommodell. Um diese große Bindungslänge zu erklären, wurde im Rahmen der Röntgenstrukturanalyse auch untersucht, ob ein Teil der Oberfläche mit der Ad-Atomrekonstruktion bedeckt ist und so größere Bindungslängen vortäuscht. Die Strukturanalyse erbrachte aber keinen Hinweis auf diesen Effekt. Eine andere Erklärungsmöglichkeit wurde weiter oben bereits erwähnt. Die Sb-Atome Ad1 (1)

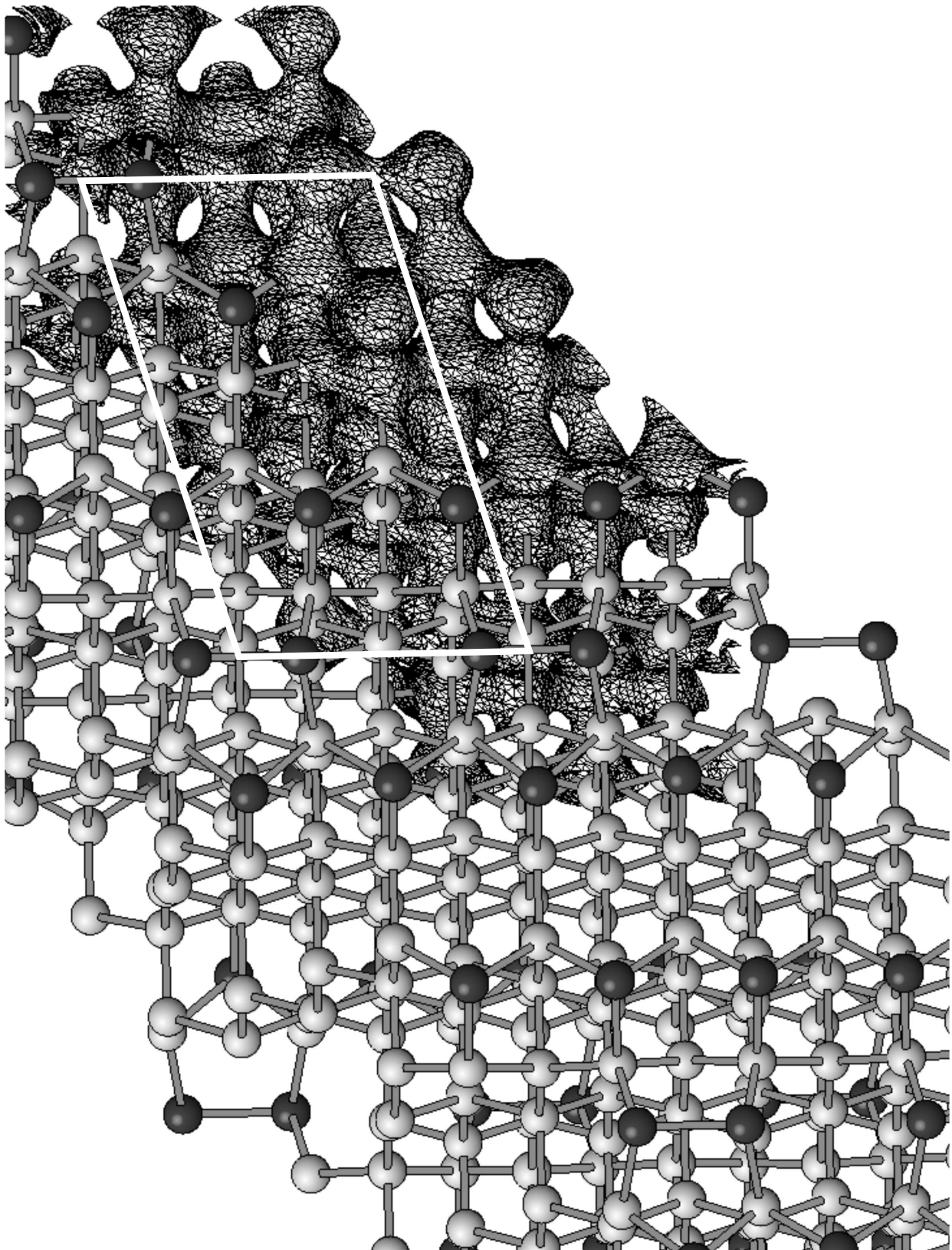


Abbildung 5.13: Zeichnung der Gesamtelektronendichte und der relaxierten Struktur des Ad-Atom-Interstitialmodells

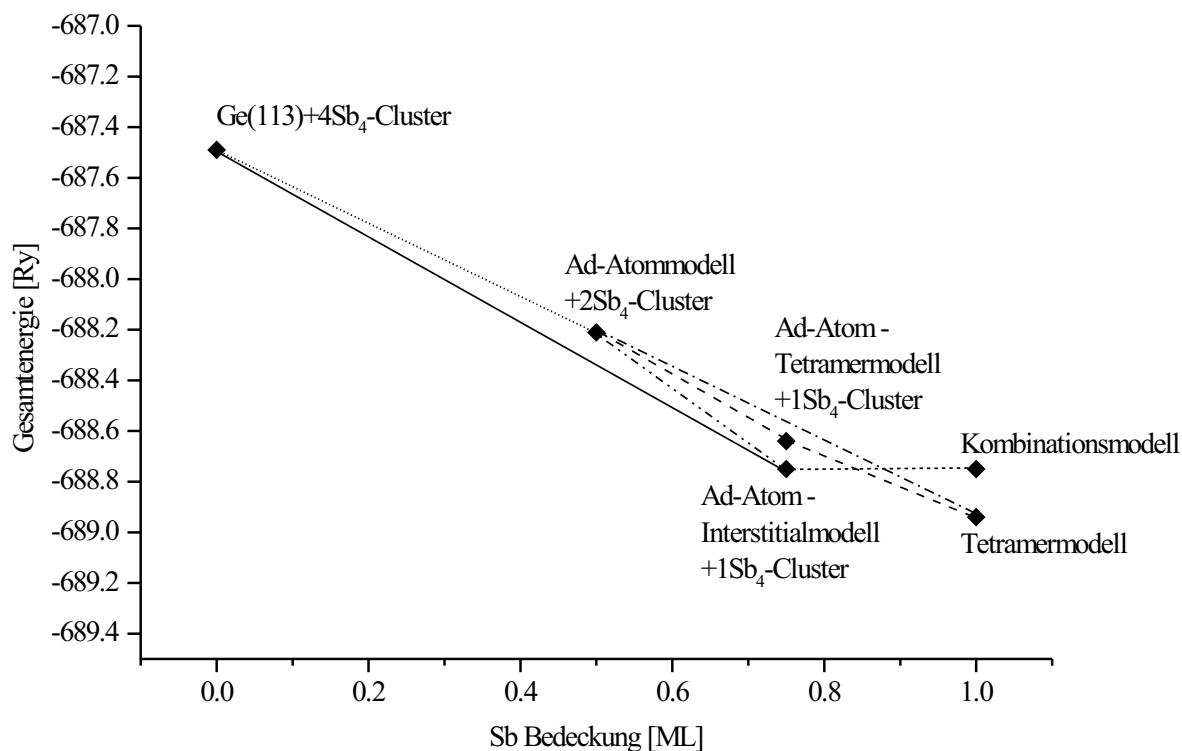


Abbildung 5.14: Die Gesamtenergien sind gegen die Bedeckung des gerechneten Modells aufgetragen. Die Gesamtenergien von Modellen, welche durch eine einfache Adsorption ineinander übergehen, wurden interpoliert. Die gezeichneten Geraden geben dann die Gesamtenergie eines Systems wieder, bei dem der Anteil x der Oberfläche mit Superzellen der höheren Bedeckung und der Anteil $(1-x)$ mit Superzellen der niedrigeren Bedeckung bedeckt sind.

Tabelle 5.5: Sb-Ge- und Sb-Sb-Bindungslängen im Vergleich.

Bindung	Atom	$l_{SXR D}[\text{Å}]$	$l_{DFT}[\text{Å}]$	$l_{DFT}[\text{Å}]$	$l_{kov.} [\text{Å}]$
		0.75ML	0.75ML	0.5ML	
Sb-Sb	3-3	2.89	2.90		2.88
Sb-Ge	1-5	2.68	2.66	2.98	2.66
Sb-Ge	1-8	2.75	2.66	2.71	2.66
Sb-Ge	2-6	2.79	2.65	2.71	2.66
Sb-Ge	2-7	2.70	2.73	2.98	2.66
Sb-Ge	2-10	2.56	2.65	2.71	2.66
Sb-Ge	3-7	2.70	2.66		2.66
Sb-Ge	3-8	2.75	2.65		2.66
Sb-Ge	4-9	2.95	2.71	2.98	2.66
Sb-Ge	4-8	2.75	2.68	2.71	2.66
Ge-Ge	5-6	2.61	2.48	2.74	2.45
Ge-Ge	7-8			2.74	2.45
Ge-Ge	9-10	2.45	2.50	2.74	2.45

und Ad2 (4) befinden sich in der gemittelten p(1x1)-Einheitszelle auf Splitpositionen. Ihre Positionen relativ zu einander sind mit ihren Temperaturfaktoren gekoppelt. Es ist aber wahrscheinlicher, daß für genauere Ergebnisse zusätzlich die Intensitäten der c(2x2)-Reflexe benötigt werden.

5.2.7 Zusammenfassung Sb/Ge(113)

Durch den Einsatz verschiedenster Methoden (LEED, SPA-LEED, AES, DFT, SXRD) konnte das Wachstumsverhalten von Antimon auf der Ge(113)-Oberfläche, sowie die Struktur der c(2x2)-Sb/Ge(113)-Rekonstruktion aufgeklärt werden. Die AES-Messungen ergaben, daß das Antimon bis zu einer Bedeckung 0.75ML aufwächst. Bei einem weiteren Antimonangebot verändert sich die Sb-Bedeckung nur noch geringfügig. Der Haftkoeffizient für Antimon ändert sich demnach nach dem Erreichen dieser Sättigungsbedeckung. Es konnte durch Rechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie gezeigt werden, daß in der 0.5ML-Rekonstruktion große Spannungen parallel zur [332]-Richtung verlaufen, welche sich durch den Einbau eines Sb-Interstitialatoms kompensieren lassen. Die Anordnung der Sb-Atome auf dem Adsorbatplatz und der Interstitialposition konnte mit Hilfe der Oberflächenröntgenbeugung für die c(2x2)-Rekonstruktion identifiziert werden. Der limitierte Datensatz beschränkt allerdings die Analyse der Bindungslängen. Es erscheint sinnvoller die Bindungslängen aus den DFT-Rechnungen für eine Interpretation heranzuziehen. Die Bindungslängen sind größtenteils relaxiert, die verbleibenden Spannungen in der Oberfläche resultieren aus den Abweichungen von den idealen Bindungswinkeln. Die Atompositionen des SXRD- und des DFT-Modells stimmen im Rahmen anderer vergleichender Untersuchungen sehr gut überein. Die c(2x2)-Bi/Ge(113)-Rekonstruktion wird dominiert durch das Bestreben alle offenen Bindungen abzusättigen und gleichzeitig die Oberflächenspannungen zu minimieren.

Anhand der Strukturanalyse darf bezweifelt werden, ob Antimon auf die Si- oder Ge(113)-

Tabelle 5.6: Atompositionen der asymmetrischen Einheit bestimmt mit der Analyse der Röntgendaten und ab-initio-Rechnungen im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie. Die Atomkoordinaten sind in relativen Einheiten angegeben. Die Abweichung der Atompositionen beider Ergebnisse (bezogen auf die experimentellen Gitterkonstanten) sind in Å angegeben. Länge der Einheitsvektoren: $|a| = 4.00\text{Å}$, $|b| = 13.26\text{Å}$, $|c| = 18.76\text{Å}$

Nr.	Sorte	Pos. SXRD [Oberfl.]	Pos. DFT [Oberfl.]	Abw. [Å]
1.	Sb	(0.000, 0.140,-0.011)	(0.000, 0.139,-0.014)	0.047
2.	Sb	(0.508, 0.547,-0.022)	(0.505, 0.548,-0.025)	0.064
3.	Sb	(0.639, 0.856, 0.006)	(0.637, 0.855,-0.002)	0.158
4.	Sb	(1.000, 0.126, 0.002)	(1.000, 0.121,-0.014)	0.301
5.	Ge	(0.000, 0.270,-0.120)	(0.000, 0.278,-0.116)	0.116
6.	Ge	(0.000, 0.467,-0.108)	(0.000, 0.462,-0.093)	0.286
7.	Ge	(0.500, 0.720,-0.097)	(0.519, 0.720,-0.104)	0.153
8.	Ge	(0.500, 0.027,-0.071)	(0.478, 0.025,-0.072)	0.087
9.	Ge	(1.000, 0.273,-0.114)	(1.000, 0.270,-0.113)	0.050
10.	Ge	(1.000, 0.456,-0.078)	(1.000, 0.456,-0.093)	0.296
11.	Ge	(0.000, 0.544,-0.212)	(0.000, 0.544,-0.209)	0.061
12.	Ge	(0.000, 0.730,-0.182)	(0.000, 0.724,-0.177)	0.134
13.	Ge	(0.475, 0.051,-0.201)	(0.506, 0.053,-0.202)	0.086
14.	Ge	(0.503, 0.236,-0.188)	(0.500, 0.236,-0.185)	0.046
15.	Ge	(1.000, 0.539,-0.207)	(1.000, 0.534,-0.211)	0.100
16.	Ge	(1.000, 0.711,-0.187)	(1.000, 0.713,-0.184)	0.060
17.	Ge	(0.000, 0.819,-0.283)	(0.000, 0.821,-0.291)	0.155
18.	Ge	(1.000, 0.003,-0.260)	(1.000, 0.004,-0.268)	0.152
19.	Ge	(0.520, 0.320,-0.308)	(0.502, 0.319,-0.300)	0.177
20.	Ge	(0.500, 0.501,-0.277)	(0.505, 0.497,-0.276)	0.049
21.	Ge	(1.000, 0.817,-0.293)	(1.000, 0.819,-0.293)	0.029
22.	Ge	(0.000, 0.000,-0.269)	(0.000, 0.002,-0.270)	0.033
23.	Ge	(1.000, 0.088,-0.387)	(1.000, 0.091,-0.386)	0.040
24.	Ge	(1.000, 0.271,-0.367)	(1.000, 0.272,-0.365)	0.048
25.	Ge	(0.500, 0.592,-0.393)	(0.500, 0.591,-0.386)	0.127
26.	Ge	(0.499, 0.776,-0.368)	(0.501, 0.773,-0.362)	0.108
27.	Ge	(0.000, 0.093,-0.386)	(0.000, 0.091,-0.386)	0.025
28.	Ge	(0.000, 0.272,-0.367)	(0.000, 0.271,-0.365)	0.042

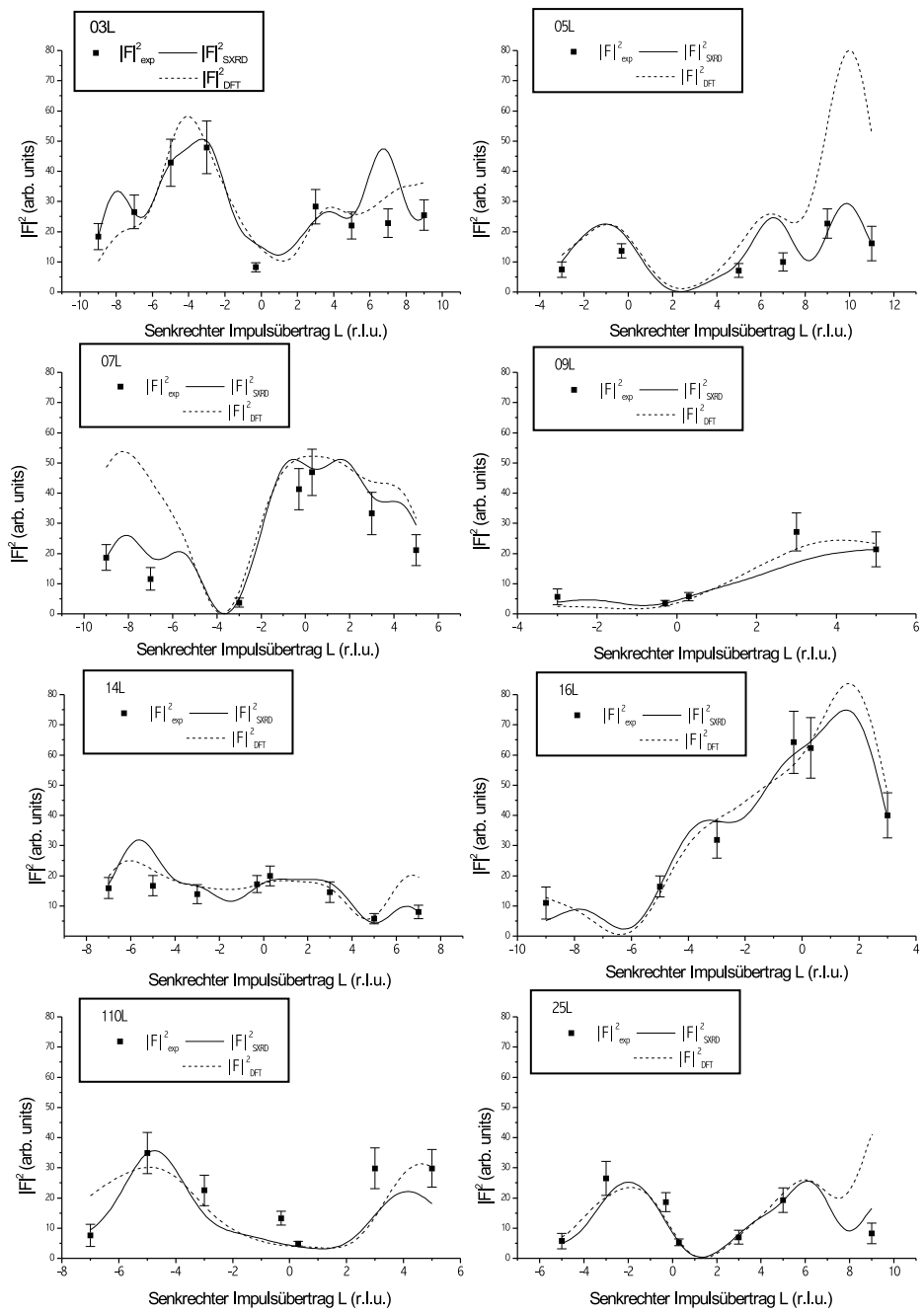


Abbildung 5.15: Zeichnung der Intensität entlang der Gitterstäbe für das DFT-Modell (gestrichelt) und das SXR-Modell (durchgezogen)

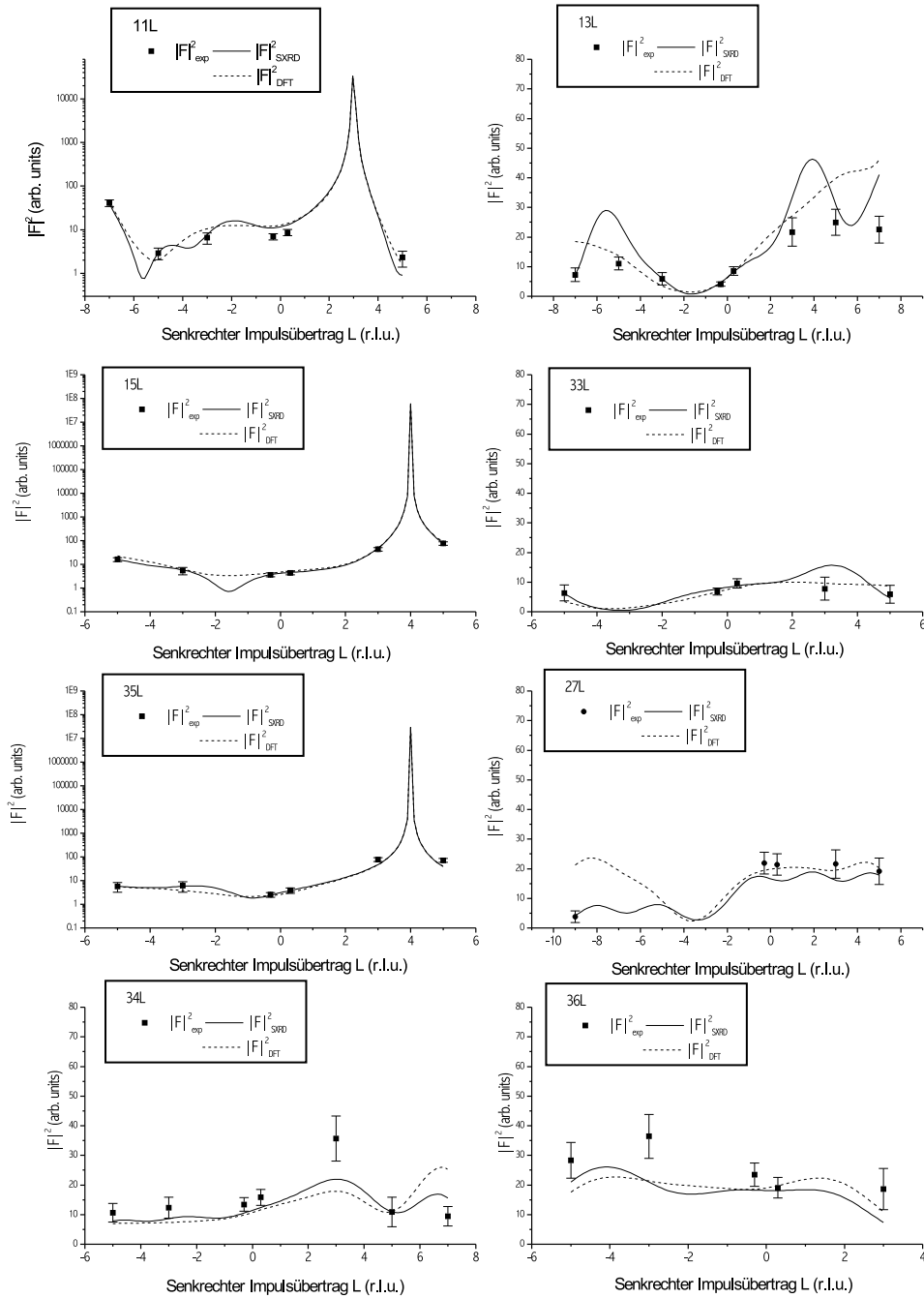


Abbildung 5.16: Zeichnung der Intensität entlang der Gitterstäbe für das DFT-Modell (gestrichelt) und das SXR-Modell (durchgezogen)

Oberfläche als Surfactant wirkt. Wie in Kapitel 5.2.1 zusammengefaßt, adsorbiert Sb "auf" den (001)- und (111)-Oberflächen. Durch die Sb-Adsorption relaxieren die Si- und Ge-Atome etwas, aber das Substratgitter wird nicht verändert. Im Gegensatz dazu, werden durch die Adsorption von Sb auf der Si- und Ge(113)-Oberfläche Substratbindungen aufgebrochen und das Substratgitter verändert. Während des Wachstums von Halbleiterepitaxieschichten, müssten sich die Sb-Atome aus den Interstitialpositionen wieder entfernen und die aufgebrochenen Substratbindungen wieder schließen.

5.3 Bi/Ge(113)

5.3.1 Bi auf niedrig indizierten Ge- und Si-Oberflächen

Der überwiegende Teil der bisherigen Publikationen zu dem Thema Adsorption von Wismut auf Silizium- und Germaniumoberflächen behandelte niedrig indizierte Oberflächen. In diesem Kapitel wird eine Übersicht über die benutzten Methoden und die bekannten Adsorptionsgeometrien auf Si- und Ge-(001)-, (111)-Oberflächen vorgestellt.

Wismut besitzt den elektronischen Grundzustand $6s^26p^3$. Das bedeutet, daß das s-Orbital vollständig gefüllt ist, während die drei p-Orbitale halb besetzt sind. Das s-Orbital trägt somit nicht zur Bindung bei. Die drei p-Orbitale treten in einer p^3 -Bindungskonfiguration auf. Es ist für das Wismut deshalb eine dreifach Koordination zu erwarten.

Bi/Si(001):

Wismut bildet auf den Si- und Ge(001)-Oberflächen analog zu den reinen Oberflächen Dimere (Abb. 5.17). STM-Messungen ergaben, daß das Wismut auf der Oberfläche die Si- oder Ge-Dimere aufbricht. Es bindet dann mit den beiden Substrat-Atomen und bildet mit gebundenen benachbarten Bi-Atomen einen neuen Dimer. In den STM-Bildern ist sehr gut zu erkennen, wie die Bi-Dimerreihen senkrecht zu den vorherigen Substrat-Dimerreihen verlaufen [Noh94, Lou97]. Die Präparationen erfolgten im Wesentlichen auf zwei Wegen: Bi Aufdampfen bei Raumtemperatur und anschliessend Heizen (bis 770K) oder gleich bei erhöhter Temperatur Aufdampfen (bis 770K). Je nach Temperatur und Bi-Bedeckung tritt dann $(2 \times n)$ -Bi-Überstrukturen mit $n=5-13$ auf [Han91, Jed99, Shi00]. Die Geometrie der Bi-Dimere wurde quantitativ mit den Methoden XSW, SXRD, XPD und DFT untersucht. In Tabelle 5.7 ist eine Übersicht über die Ergebnisse der Bindungslängen dargestellt. Es werden die Bi-Bi-Bindungslänge des Dimers und die Bi-Ge-Bindungslänge zwischen Dimer und Substrat erwähnt. Zusätzlich wird als Vergleichswert die Summe aus den kovalenten Radien ($r_{Bi} + r_{Bi}$, $r_{Bi} + r_{Ge, Si}$) herangezogen. Die lokale Bindungsumgebung der $(2 \times n)$ - und (2×1) -Rekonstruktion ist dieselbe, beide Überstrukturen basieren auf Bi-Dimeren. Die aufgrund des Größenunterschieds zwischen Adsorbat und Substrat auftretenden Spannungen werden bei der $(2 \times n)$ -Rekonstruktion über sogenannte "Missing Dimer" abgebaut [Jed99, Shi00]. Wie bei der reinen (2×1) -Rekonstruktion treten Bi-Dimerreihen auf, jedoch fehlt in dieser Struktur jeder n -te Bi-Dimer. Mit Oberflächenröntgenbeugung wurde die (2×6.45) -Überstruktur genauer untersucht [Jed99]. Die Autoren fanden heraus, daß die Oberfläche in Blöcke mit 5 Bi-Dimeren ($n=6$) und 6 Bi-Dimeren ($n=7$) aufgeteilt ist (Abb. 5.17, oben). Die Blöcke streuen kohärent und ergeben deshalb die Überperiode mit $n=6.45$. Der Spannungsabbau erfolgt indem die Bi-Dimere in Richtung der angrenzenden Fehlstelle ausgelenkt werden (Abb. 5.17, unten). Wie stark sie ausgelenkt werden hängt vom Abstand zur Fehlstelle ab. Da die lokale Bindungsumgebung für die (2×1) - und die $(2 \times n)$ -Rekonstruktion identisch sind, wurde für die *ab-initio*-Rechnungen das Problem auf die (2×1) -Rekonstruktion vereinfacht. Aus demselben Grund wurde von Franklin et al. bei ihrer die $(2 \times n)$ -Rekonstruktion als (2×1) -Rekonstruktion betrachtet [Fra95]. Während bei Franklin et al. im LEED-Beugungsbild noch schwache und unscharfe $1/n$ Reflexe beobachtet haben, fanden Lyman et al. in ihrer XSW-Messung eine ungestörte (2×1) -

Überstruktur. Zusammengefaßt liegen die experimentell und numerisch ermittelten Bi-Si-Bindungslängen im Bereich der Summe der kovalenten Radien. Die Bi-Bi-Bindungslängen sind jedoch größer als die Summe der kovalenten Radien und liegen im Bereich der metallischen Bindung.

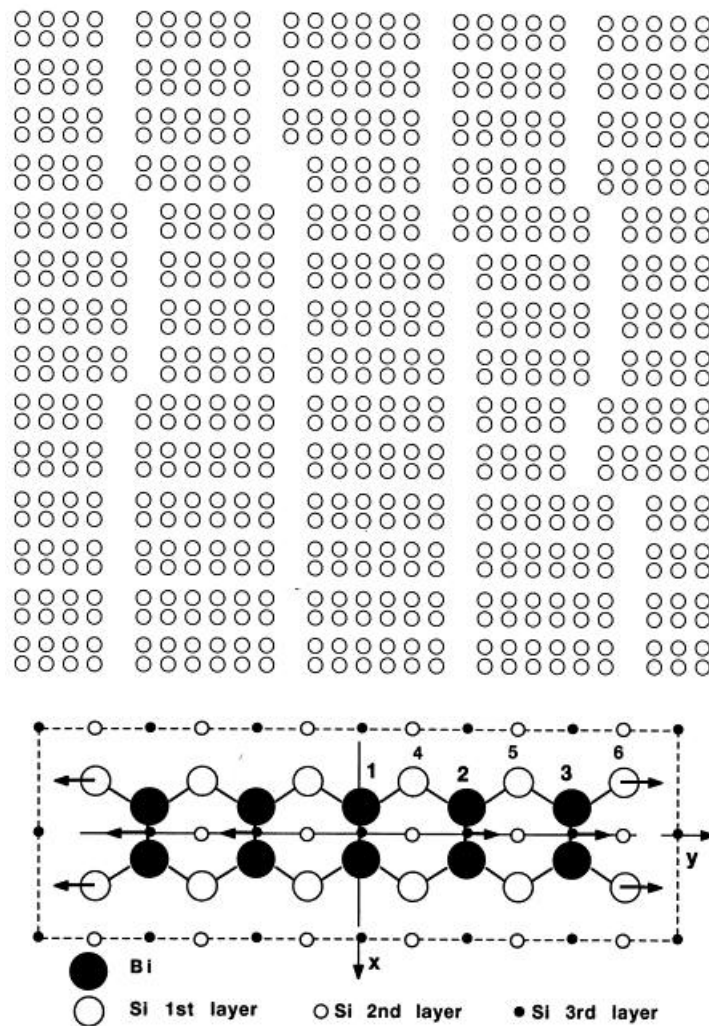


Abbildung 5.17: unten: schematische Zeichnung der $(2 \times n)$ -Bi/Si(001)-Rekonstruktion. Die Bi-Atome bilden Dimere, wobei jeder n -te Dimer fehlt. Die verbleibenden Bi-Dimere relaxieren in Richtung der Fehlstelle. oben: schematische Zeichnung der Domänenverteilung. Die von Jedrecy et al. [Jed99] untersuchte (2×6.45) -Bi/Si(001)-Überstruktur baut sich aus Blöcken mit 5 Bi-Dimeren und aus Blöcken mit 6 Bi-Dimeren auf.

Bi/Si(111) und Bi/Ge(111):

Bi bildet auf den Ge- und Si(111)-Oberflächen $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Überstrukturen mit verschiedenen Bi-Bedeckungen. Die Strukturen der $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Rekonstruktionen wurde mit den Methoden STM, LEED, XSW, PEH, SXRD und DFT ausgiebig untersucht (Tab. 5.7).

Es konnten von den Autoren drei verschiedene ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Rekonstruktionen mit 1/3ML, 2/3ML und 1ML unterschieden werden. Im Bereich niedriger Bedeckungen ($\Theta_{Bi} \approx 1/3ML$) adsorbiert das Bi auf dem dreifach koordinierten T_4 -Platz (Abb. 5.18.a). Woicik et al. [Woi94] identifizierten mit STM und XSW bei einer Bi-Bedeckung von 2/3ML den T_1 -Platz als Adsorptionsplatz. In ihrem Modell adsorbiert das Bi in Form eines Honigwabemusters auf der Si-Oberfläche, wobei nur 2/3 der T_1 -Plätze besetzt werden (Abb. 5.18.c). Diese Struktur wurde bei Epitaxieexperimenten mit XSW auf Si und auf Ge von einer zweiten Gruppe bestätigt [Sch00]. Jedoch zeigten DFT-Rechnungen von Cheng et al., daß diese "Honeycomb"-Struktur nicht stabil ist, die 1/3ML- oder die 1ML-Struktur erwiesen sich energetisch günstiger. Wie bei der Adsorption von Sb auf der Si(111)-Oberfläche, ist der in Kapitel 5.2.1 vorgestellte Trimer (Abb. 5.18.b) die bevorzugte Konfiguration von Bi bei 1ML Bedeckung. Die veröffentlichten Bi-Ge- und Bi-Si-Bindungslängen liegen auch bei diesen Rekonstruktionen im Bereich der Summe der kovalenten Radien (Tab. 5.2). Die Bi-Bi-Bindungslängen entsprechen auch auf der (111)-Oberfläche in etwa dem Abstand im metallischen Wismut. Einzige Ausnahme ist die LEED-Strukturanalyse von Wan et al., in der die Bi-Ge- und Bi-Si-Bindungslängen bis zu 0.4Å kürzer sind als die Summe der kovalenten Radien.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß bei der Adsorption auf Si- und Ge-Oberfläche die Wismutatome dreifachkoordinierte Plätze bevorzugen. Die einzige Ausnahme ist die 2/3ML Bi/Si(111)-Struktur, bei der das Wismut nur einen Bindungspartner hat. Die Bi-Ge- und Bi-Si-Bindungslängen liegen im Bereich der Summe der kovalenten Radien. Die Bi-Bi-Bindungslängen liegen dagegen im Bereich des metallischen Bindungsabstands.

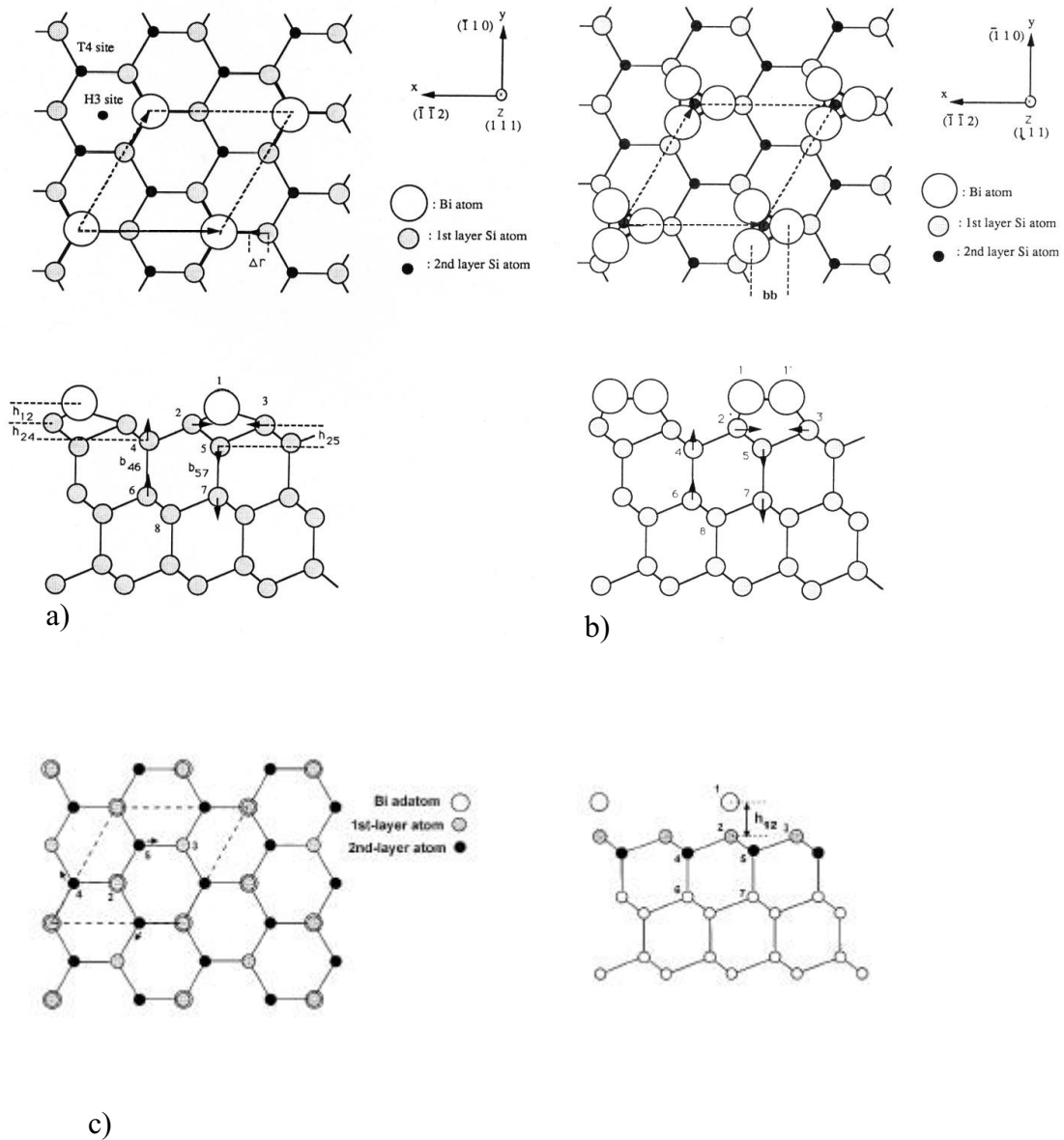


Abbildung 5.18: schematische Abbildungen der Strukturvorschläge für die Adsorption von Bi auf Si(111). a) 1/3ML-Modell. Bi adsorbiert auf dem dreifach koordinierten T₄-Platz. b) 1ML-Modell. Bi bildet einen um den T₄-Platz zentrierten Trimer. c) 2/3ML-Modell. Bi adsorbiert auf dem T₁-Platz, 1/3 der T₁-Plätze sind unbesetzt.

Tabelle 5.7: Übersicht über die Bi-Adsorption auf Si- und Ge(111)- und -(001)-Oberflächen.

Lit.	Methode	Rekonst.	h_{Bi-X} [Å]	l_{Bi-X} [Å]	l_{Bi-Bi} [Å]
Bi/Si	<i>Sum. Rad.</i>			2.63	2.92
Bi/Ge	<i>Sum. Rad.</i> <i>met. Rad.</i>			2.68	2.92 3.09
Bi/Si(001)	-2x1				
[Lym96]	XSW	Dimer	1.72 ± 0.02		
[Fra95]	XSW	Dimer	1.73 ± 0.01		2.94 ± 0.06
[Gay98]	DFT	Dimer	1.76	2.62	3.06
[Fra95]	DFT	Dimer	1.80	2.68	3.16
[Tan94]	DFT	Dimer			3.14
Bi/Si(001)	-2xn				
[Shi00]	XPD	Missing Dimer			3.4 ± 0.4
[Jed99]	SXRD	Missing Dimer		2.68	3.12 ± 0.01
Bi/Ge(111)	$-\sqrt{3} \times \sqrt{3}$				
[Wan91]	LEED	1/3ML T_4 -Platz	1.32	2.09	
[Sch00]	XSW	2/3ML T_1 -Platz	2.78 ± 0.03	2.78 ± 0.03	
[Che97]	DFT	1/3ML T_4 -Platz	1.99		
		2/3ML T_1 -Platz	2.64	2.64	
		1ML Trimer (T_4)	2.66		3.05
Bi/Si(111)	$-\sqrt{3} \times \sqrt{3}$	1/3ML			
[Shi93]	STM, LEED	T_4 -Platz			
[Woi94]	XSW, STM, RBS	T_4 -Platz			
[Wan92]	LEED, AES	T_4 -Platz	1.11	2.39	
[Nak95]	SXRD	T_4 -Platz	1.6		
[Che97]	DFT	T_4 -Platz	1.98		
Bi/Si(111)	$-\sqrt{3} \times \sqrt{3}$	2/3ML			
[Woi94]	XSW, STM, RBS	Honeycomb (T_1 -Platz)	2.68 ± 0.03	2.68 ± 0.03	
[Sch00]	XSW	Honeycomb	2.65 ± 0.03	2.65 ± 0.03	
[Che97]	DFT	Honeycomb	2.62	2.62	
Bi/Si(111)	$-\sqrt{3} \times \sqrt{3}$	1ML			
[Roe98]	PEH	Trimer (T_4)			
[Wan92]	LEED, AES	Trimer (T_4)	2.21	2.25	2.93
[Nak95]	SXRD	Trimer (T_4)	2.70		
[Tak87]	SXRD	Trimer (T_4)			3.10 ± 0.1
[Che97]	DFT	Trimer (T_4)	2.64		3.05

5.3.2 Präparation

Die Präparation und die Messung der Bi-Überstrukturen erfolgten analog wie in Kapitel 5.2.2 für Sb/Ge(113) beschrieben. Bi wurde aus dem Graphittiegel einer Knudsenzelle auf die Ge-Oberfläche aufgedampft. Mit hochaufgelöster Beugung niederenergetischer Elektronen (SPA-LEED) und der Oberflächenröntgenbeugung (SXR) wurden die Veränderungen des Beugungsbildes und damit die Entwicklung der Überstrukturen temperatur- und bedeckungsabhängig dokumentiert.

Dampft man bei Raumtemperatur (300K) Wismut auf die Ge(113)-Oberfläche, so verschwinden nach kurzer Zeit die Überstruktureflexe der reinen Ge(113)-Oberfläche (Abb. 5.19). Erst durch vorsichtiges Heizen des Ge-Kristalls ordnet sich die Bi-Adsorbatschicht. In Abbildung 5.19 ist dargestellt, wie sich der Ordnungsvorgang im Beugungsbild wi-

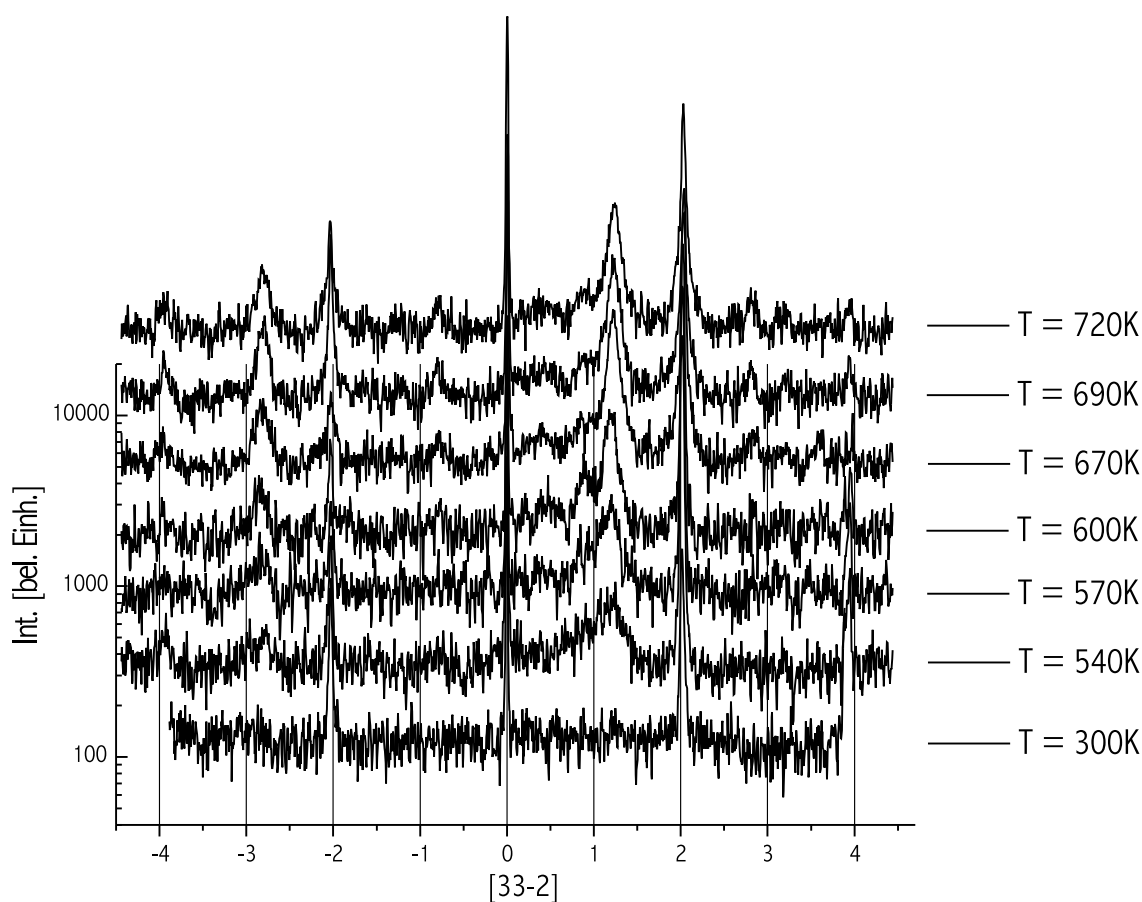


Abbildung 5.19: Ab einer Temperatur von $T=540\text{K}$ entwickeln sich die Bi-Überstruktureflexe. Die Überstruktureflexe werden mit ansteigender Temperatur immer schärfer und intensiver, bis sie bei ca. 690K am besten ausgebildet sind. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung werden die Reflexe wieder schwächer.

derspiegelt, exemplarisch gezeigt für die $c(1 \times 10)$ Bi-Rekonstruktion (schiefwinklige Einheitszelle: (1×5)). Für die genaue Indizierung der Überstrukturen wurden eindimensionale Linienprofile entlang der $[33\bar{2}]$ -Richtung gemessen. In Abbildung 5.19 erkennt man sehr

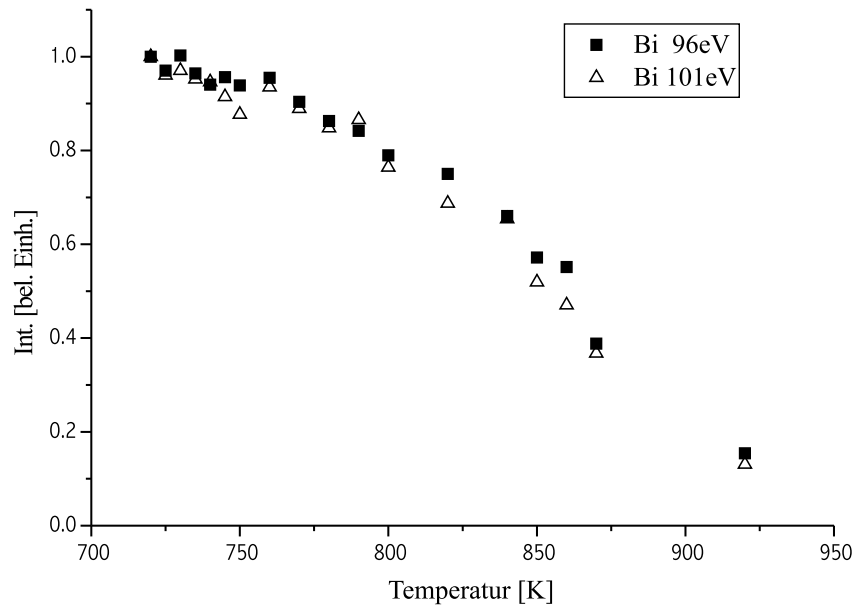


Abbildung 5.20: Bei Temperaturen über $T=690\text{K}$ beginnt die Bi-Schicht zu desorbieren. Die Augerintensitäten der Wismut NVV-Übergänge bei 96eV bzw. 101eV fallen stetig mit ansteigender Temperatur ab.

anschaulich, wie sich die Überstruktureflekt entwickeln. Die Überstruktureflekt werden mit der ansteigenden Temperatur immer schärfer und intensiver, bis sie bei ca. 690K am besten ausgebildet sind. Bei einer weiteren Temperaturerhöhung beginnen die Reflekt wieder etwas schwächer zu werden. Temperaturabhängige AES-Messungen belegen, daß ab ca. 690K die Wismutschicht zu desorbieren beginnt. Abbildung 5.20 zeigt wie die Intensität der Bi-Augerelektronen (96eV , 101eV) mit zunehmender Temperatur abnimmt. Erhöht man die Temperatur weiter bis 1120K läßt sich die Wismutschicht komplett entfernen. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur stellt sich die $c(3\times 1)$ -Rekonstruktion der reinen Ge(113)-Oberfläche wieder ein. Das Wismut ist weitaus schwächer an die Ge(113)-Oberfläche gebunden als das Antimon (Kap. 5.2.2), das bis 1120K nicht nennenswert desorbiert. Die Desorptionstemperatur für Bi auf der Ge(113)-Oberfläche liegt an der unteren Grenzen der bisher veröffentlichten Desorptionstemperaturen ($T_{Des.} = 720\text{--}870\text{K}$) für die (001)- und (111)-Oberflächen [Fra95, Han91, Woi94, Wan92].

Als weitere Möglichkeit geordnete Wismutüberstrukturen zu erzeugen, bietet sich das Aufdampfen von Bi bei erhöhten Kristalltemperaturen an. Die Kristalltemperatur muß einerseits hoch genug sein, um eine ausreichende Mobilität der Oberflächenatome zu gewährleisten ($T \geq 540\text{K}$) und darf andererseits nicht zu hoch sein, damit das Adsorbat nicht desorbiert ($T \leq 720\text{K}$) (Abb. 5.19 und 5.20).

Im Folgenden wird die Entwicklung der Bi-Überstrukturen bei einer Kristalltemperatur von $T=690\text{K}$ in Abhängigkeit von der Bi-Bedeckung präsentiert. Für die genaue Indizierung der Bi-Überstrukturen wurden auch hier eindimensionale Linienprofile entlang der $[33\bar{2}]$ -Richtung gemessen. Im Gegensatz zur Adsorption von Antimon, verschwinden beim Aufdampfen von Wismut die $c(3\times 1)$ -Überstruktureflekt der reinen Ge-Fläche bereits nach

einer Minute Aufdampfzeit. Das Wismut muß bei diesen Temperaturen hoch mobil sein, bereits eine kleine Menge von Bi reicht aus um die $c(3 \times 1)$ -Rekonstruktion der reinen Ge(113)-Oberfläche aufzuheben. Bis zur 10. Minute sind nur die Grundstrukturreflexe sichtbar (Abb. 5.23.a), danach bilden sich 4 Überstrukturreflexe zwischen zwei benachbarten Grundstrukturreflexen (Abb. 5.21.a). Auf die schiefwinklige Einheitszelle bezogen bildet sich eine (1×5) -Überstruktur (Abb. 5.23.b). Im weiteren Verlauf bezieht sich die Indizierung der Überstrukturen weiterhin auf die schiefwinklige Einheitszelle. Dampft

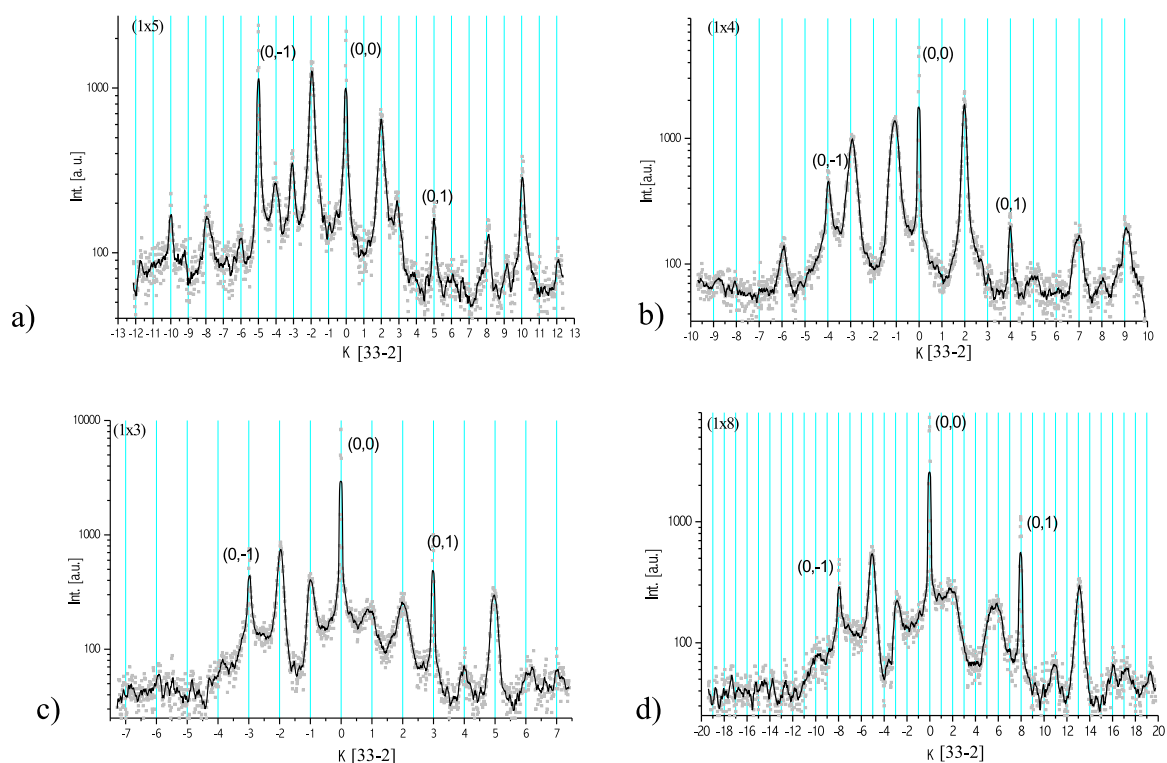


Abbildung 5.21: Abbildung der Bi-Überstrukturen in Form von Linienprofilen entlang $[33\bar{2}]$. Die Skala für K wurde so gewählt, daß sie die Periodizität der Überstruktur widerspiegelt. Die Überstrukturreflexe befinden sich somit bei Positionen mit ganzzahligen Index K . Die Bezeichnung der Überstrukturen bezieht sich auf die schiefwinklige Einheitszelle. a) (1×5) - b) (1×4) - c) (1×3) - und d) (1×8) -Überstruktur. Die Linienprofile wurden bei einer Elektronenenergie von 100eV aufgenommen. Für diese Elektronenenergie sind nicht immer alle Überstrukturreflexe sichtbar.

man weiter Bi auf, entsteht eine (1×4) -Überstruktur (16min) (Abb. 5.21.b, Abb. 5.23.c), gefolgt von einer (1×3) - (20min)(Abb. 5.21.c, Abb. 5.23.d) und einer (1×8) -Überstruktur (40min)(Abb. 5.21.c, Abb. 5.23.e). In Abbildung 5.22 sind die Linienprofile zeitabhängig zu einem Graustufenbild zusammengefügt worden. In dieser Abbildung wird anschaulich dargestellt, wie die Überstrukturreflexe entstehen und sich mit der Aufdampfzeit entwickeln. Die Übergänge zwischen den Überstrukturen sind fließend, es sind keine Sprünge in den Reflexpositionen zu erkennen. Diese 'weichen' Übergänge entstehen durch die Mi-

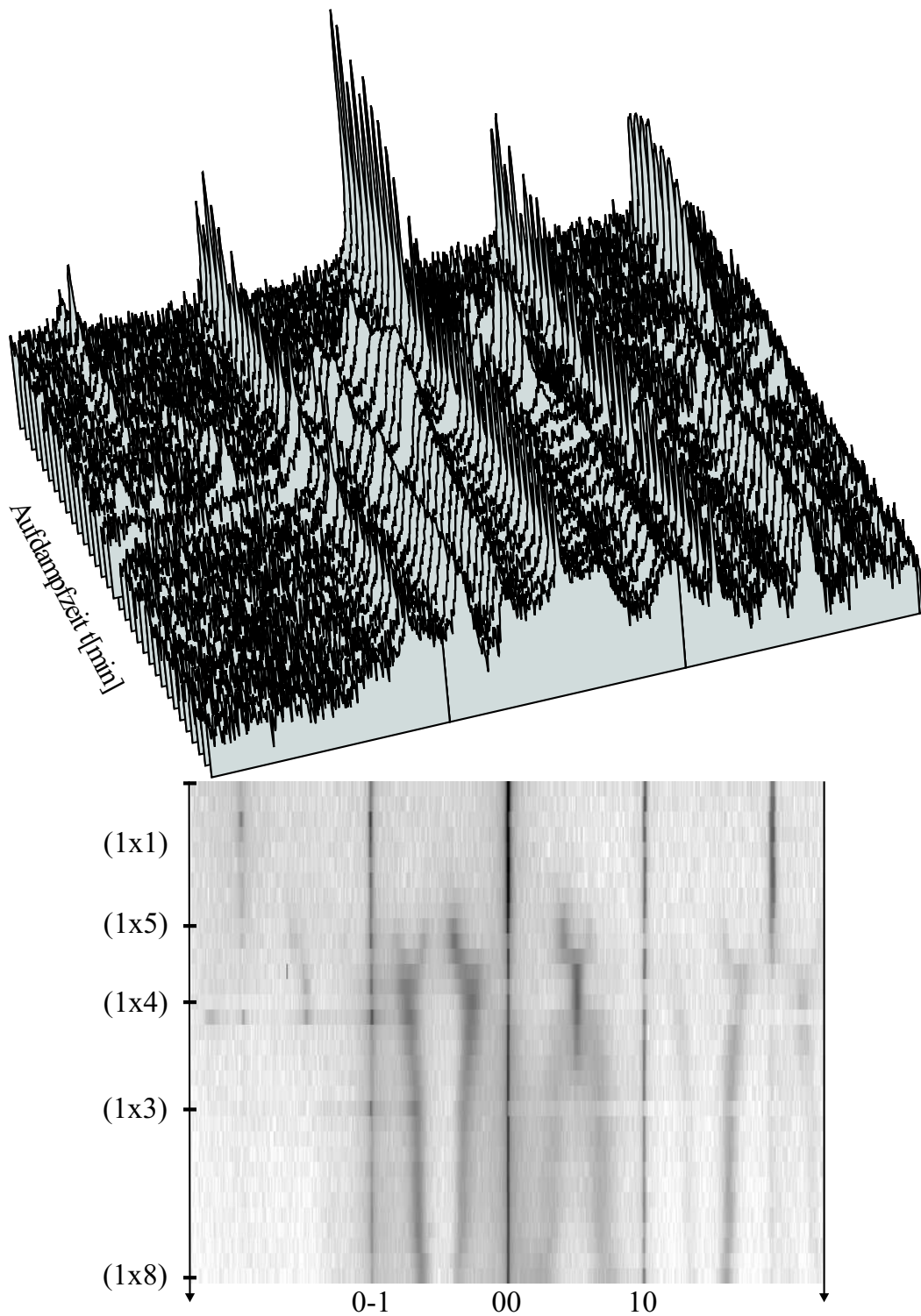


Abbildung 5.22: Abbildung der Bi-Überstrukturen in Abhängigkeit von der Aufdampfzeit. In dieser Abbildung wurden die Eindimensionalen Linienprofile zeitabhängig zusammengefügt. Die Darstellung erfolgt als Graustufenzeichnung (unten) und als 3D-Darstellung (oben). Die Zeitskala ist nicht linear.

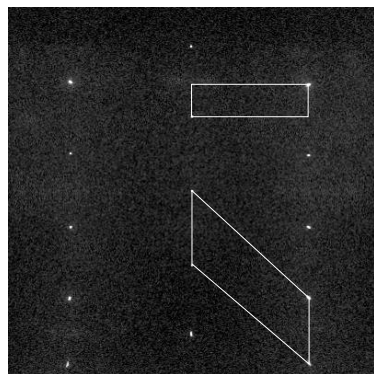
schung zweier benachbarter Phasen auf der Oberfläche. In den Bereichen zwischen zwei Überstrukturen existieren beide Überstrukturen gleichzeitig. Der Anteil der Überstruktur mit der niedrigeren Bedeckung nimmt in diesem Zwischenbereich ab, während der Anteil der Rekonstruktion mit der höheren Bedeckung zunimmt. Bei der Adsorption von Bi auf der Si(001)-Oberfläche kann dasselbe Verhalten festgestellt werden [Jed99]. Die Asymmetrie in den Reflexintensitäten ist darauf zurückzuführen, daß das einzige Symmetrieelement der Oberfläche, die Spiegelebene, parallel zu der Scanrichtung verläuft. Reflexe mit den Indizes $|k|=|-k|$ sind nicht symmetrisch äquivalent ($F(-hkl)=F(hkl)$ aber $F(h-kl)\neq F(hkl)$).

Die diffusen Streifen im Beugungsbild (Abb. 5.23) entlang der $[33\bar{2}]$ -Richtung deuten daraufhin, daß die Überstrukturen stark eindimensional fehlgeordnet sind. Zusätzlich treten im Beugungsbild der (1x4)- und der (1x8)-Überstruktur (Abb. 5.23.c und .e) zwischen den senkrechten Reflexreihen sehr schwache und diffuse Streifen auf. Diese zusätzlichen Intensitäten auf halbzahligen H-Positionen sind ein Hinweis, daß es sich bei diesen beiden Wismutüberstrukturen eigentlich um $(2 \times n)$ -Überstrukturen handelt. Das strukturbildende Element der zweifachen Überperiode ($[1\bar{1}0]$ -Richtung) (Dimer, o.ä.) ist aber so stark fehlgeordnet, daß sich keine scharfen Reflexe bilden. Im nächsten Kapitel wird gezeigt, daß bei der (1x4)-Überstruktur die Korrelation zwischen zwei benachbarten Dimerreihen zu schwach ist, um eine geordnete (2x4)-Überstruktur zu erreichen. Wegen der niedrigen Desorptionstemperatur ist aber auch nicht möglich, die Ordnung der Oberfläche durch Heizen bei höheren Temperaturen zu verbessern.

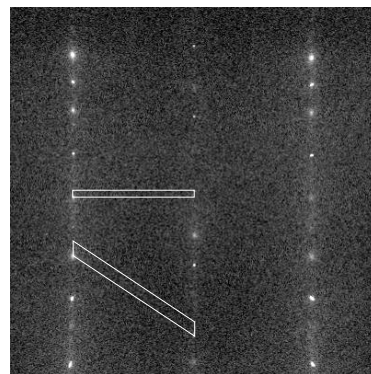
Werden die Linienprofile energieabhängig gemessen, können aus ihnen evtl. Rückschlüsse auf die Morphologie der Oberfläche gezogen werden. In Abbildung 5.25 sind die Ergebnisse drei solcher Messungen dargestellt. Die Linienprofile für die (1x5)-, die (1x4)- und die (1x8)-Überstruktur sind in Abhängigkeit von der Energie zu einem Graustufenbild zusammen gefügt. Die Bilder zeigen die reziproken Gitterstäbe entlang $[33\bar{2}]$. Im Gegensatz zu der (1x5)-Überstruktur kann bei der (1x4)- und (1x8)-Überstruktur eine Struktur in der Verteilung der Intensität entlang der Gitterstäbe beobachtet werden. Bei den beiden letztgenannten Rekonstruktionen sind die Intensitätsmaxima schräg entlang einer Gerade angeordnet. Diese Intensitätsverteilung deutet auf eine Mikrofacettenbildung der Oberfläche für diese beiden Rekonstruktionen hin. Die Intensitätsverteilungen können als Gitterstäbe der Mikrofacetten betrachtet werden. Die große Breite der Gitterstäbe ist ein Indiz für die sehr kleine Terrassenbreite der Mikrofacetten.

In Abbildung 5.23 sind zusätzlich auch die orthogonalen Einheitszellen eingezeichnet. Die Indizierung der Überstrukturen bezüglich der orthogonalen Einheitszelle führt zu folgenden Bezeichnungen: $(1 \times 5) \sim c(1 \times 10)_{ortho.}$, $(1 \times 4) \sim p(1 \times 2)_{ortho.}$, $(1 \times 3) \sim c(1 \times 6)_{ortho.}$ und $(1 \times 8) \sim p(1 \times 4)_{ortho.}$. Um die Indizierung bezüglich der zwei verschiedenen Einheitszellen besser zu verdeutlichen, werden in Abbildung 5.24 beide Einheitszellen in simulierten Beugungsbildern für die jeweilige Überstruktur dargestellt.

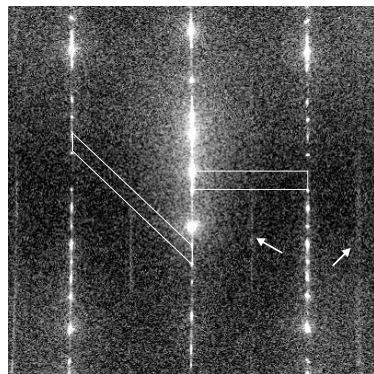
Während des Aufdampfprozesses wurden zusätzlich auch AES-Messungen durchgeführt. Für die AES-Messungen wurden die Ge-Augerelektronen bei 47eV und 52eV (MVV-Übergang) und die Bi-Augerelektronen bei 96eV und 101eV (NVV-Übergang) in Abhängigkeit von der Aufdampfzeit gemessen. In Abbildung 5.26 sind die Ergebnisse der Messung dargestellt. Ausgehend von der reinen Ge-Oberfläche steigt das Bi-Signal fast linear an, bis sich nach ca. 23 min die (1x5)-Überstruktur in die (1x4)-Überstruktur übergeht. Bei die-



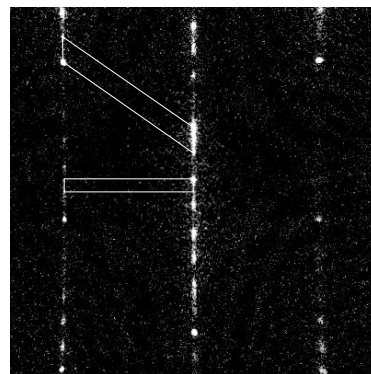
a) $c(1 \times 1)/(1 \times 1)$



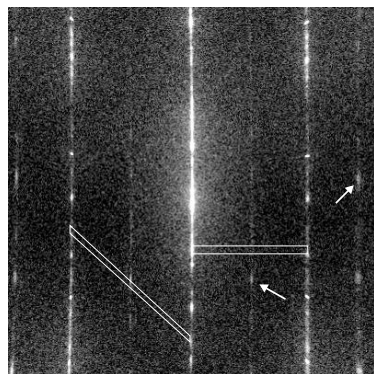
b) $c(1 \times 10)/(1 \times 5)$



c) $p(1 \times 2)/(1 \times 4)$



d) $c(1 \times 6)/(1 \times 3)$



e) $p(1 \times 4)/(1 \times 8)$

Abbildung 5.23: Darstellung der LEED-Beugungsbilder der: a) $(1 \times 1)/c(1 \times 1)_{ortho.}$ -, b) $(1 \times 5)/c(1 \times 5)_{ortho.}$ -, c) $(1 \times 4)/p(1 \times 2)_{ortho.}$ - und d) $(1 \times 3)/c(1 \times 6)_{ortho.}$ - und e) $(1 \times 8)/p(1 \times 4)_{ortho.}$ -Bi/Ge(113)-Überstrukturen. Um den Zusammenhang zwischen der schiefwinkligen und der orthogonalen Aufstellung besser zu verdeutlichen sind in jeden Beugungsbild beide Überstruktureinheiten eingezeichnet. In Abbildung 5.24 sind die dazugehörigen simulierten Beugungsbilder gezeichnet. Die im Beugungsbild der c) (1×4) - und der e) (1×8) -Überstruktur zusätzlich auftretenden schwachen und diffusen Streifen (Pfeile) sind ein Hinweis, daß es sich bei diesen beiden Wismutüberstrukturen eigentlich um $(2 \times n)$ -Überstrukturen handelt.

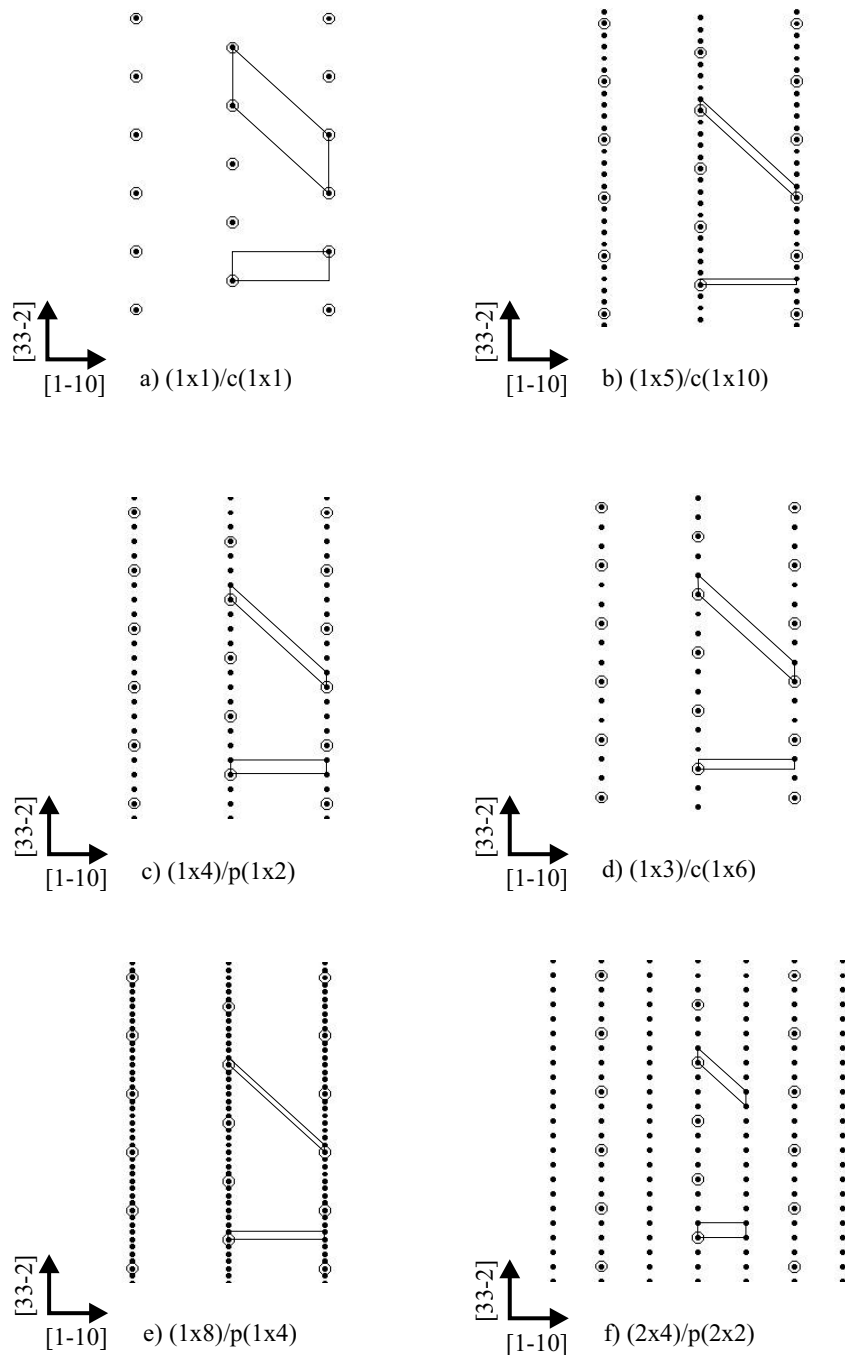


Abbildung 5.24: Darstellung der simulierten Beugungsbilder der: a) $(1 \times 1) / c(1 \times 1)_{ortho.}$, b) $(1 \times 5) / c(1 \times 5)_{ortho.}$, c) $(1 \times 4) / p(1 \times 2)_{ortho.}$, d) $(1 \times 3) / c(1 \times 6)_{ortho.}$, e) $(1 \times 8) / p(1 \times 4)_{ortho.}$, f) $(2 \times 4) / p(2 \times 2)_{ortho.}$ -Überstrukturen. Um den Zusammenhang zwischen der schiefwinkligen und der orthogonalen Aufstellung besser zu verdeutlichen sind in jedem Beugungsbild beide Überstruktureinheiten eingezeichnet.

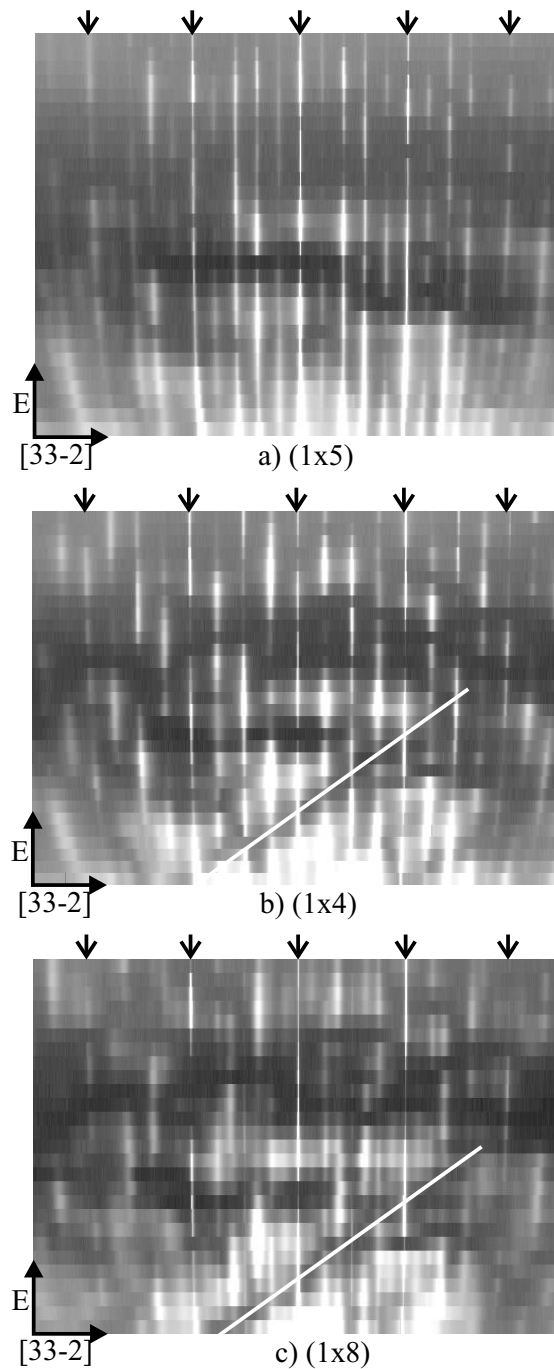


Abbildung 5.25: Die Linienprofile für die (1×5) -, die (1×4) - und die (1×8) -Überstruktur sind in Abhängigkeit von der Energie zu einem Graustufenbild zusammen gefügt. Die Bilder zeigen die reziproken Gitterstäbe entlang $[33\bar{2}]$. Die eingezeichneten Pfeile markieren die Grundgitterstäbe. Zwischen ihnen liegen die Überstrukturstäbe. Bei der (1×4) - und (1×8) -Überstruktur sind die Intensitätsmaxima schräg entlang einer Gerade angeordnet. Diese Intensitätsverteilung deutet auf eine Mikrofacettierung der Oberfläche hin. Die Intensitätsverteilungen können als Gitterstäbe der Mikrofacetten betrachtet werden. Die große Breite der Gitterstäbe ist ein Indiez für die sehr kleine Terrassenbreite der Mikrofacetten

ser Bedeckung tritt ein Knick in der Augerkurve auf, das Bi-Augersignal steigt danach mit einer flacheren Steigung an. Für den nicht linearen Anstieg am Beginn des Aufdampfvorgangs konnte bisher keine Erklärung gefunden werden. Nachdem die (1x3)-Überstruktur entstanden ist (32min) bleibt das Bi-Augersignal näherungsweise konstant, bzw. es fällt dann wieder leicht ab. Der Abfall des Bi-Augersignals liegt sicherlich im Rahmen des Meßfehlers, welcher durch Unsicherheiten in der Kristallposition, des Emissionsstroms der Elektronenkanone und der Auswertung der Augerintensitäten zurückzuführen ist. Das Ge-Augersignal verhält sich während des Aufdampfvorgangs umgekehrt proportional zu dem Bi-Augersignal. Das Ge-Augersignal wird durch die Bi-Schicht um ca. 70% gedämpft. Wie bei der Adsorption von Sb auf Ge(113), wurde auch für die Bi-Adsorption versucht mit Gleichung 5.4 die Bi-Bedeckung anhand der Augerkurven in Abhängigkeit von der Aufdampfzeit abzuschätzen. Wegen der in Kapitel 5.2.2 aufgeführten Probleme, ist es nötig die aus Gleichung 5.4 resultierende Bi-Bedeckung ($\Theta_{Bi}(t)$) auf die aus der Strukturanalyse gewonnene Bi-Bedeckung der (1x4)-Rekonstruktion zu normieren. Obwohl die Struktur der (1x4)-Rekonstruktion Mikrofacetten aufweist, kann die Abschätzung angewendet werden. In Abbildung 5.26 ist das Ergebnis der Abschätzung dargestellt. Die Bi-Bedeckung steigt anfangs fast linear an (siehe oben) bis nach 23 min die (1x5)- in die (1x4)-Überstruktur übergeht. Die Bedeckung der (1x4)-Rekonstruktion wurde wie oben beschrieben auf 0.69ML ($\approx 11/16$ ML) geeicht. Der Übergang von der (1x1)- zur (1x5)-Rekonstruktion tritt dann bei 0.4-0.5ML auf. Als möglicher Adsorptionsplatz für die (1x1)-Rekonstruktion, kann der dreifach koordinierte Adsorbatplatz (Ad-Atommodell) betrachtet werden. Die beobachtete Periodizität und Bedeckung ist in Übereinstimmung mit den für das Ad-Atommodell erwarteten Werten. Nach dem Eintreten der (1x4)-Überstruktur steigt die Bi-Bedeckung mit einer kleineren Steigung weiter an. Nachdem sich die (1x3)-Rekonstruktion gebildet hat (32min), bleibt die Bi-Bedeckung näherungsweise konstant. Der Unterschied der Bedeckung der (1x3)- und der (1x8)-Rekonstruktion ist kleiner als der Meßfehler. Die Bi-Bedeckung dieser beiden Rekonstruktionen liegt im Bereich 0.8-0.9ML.

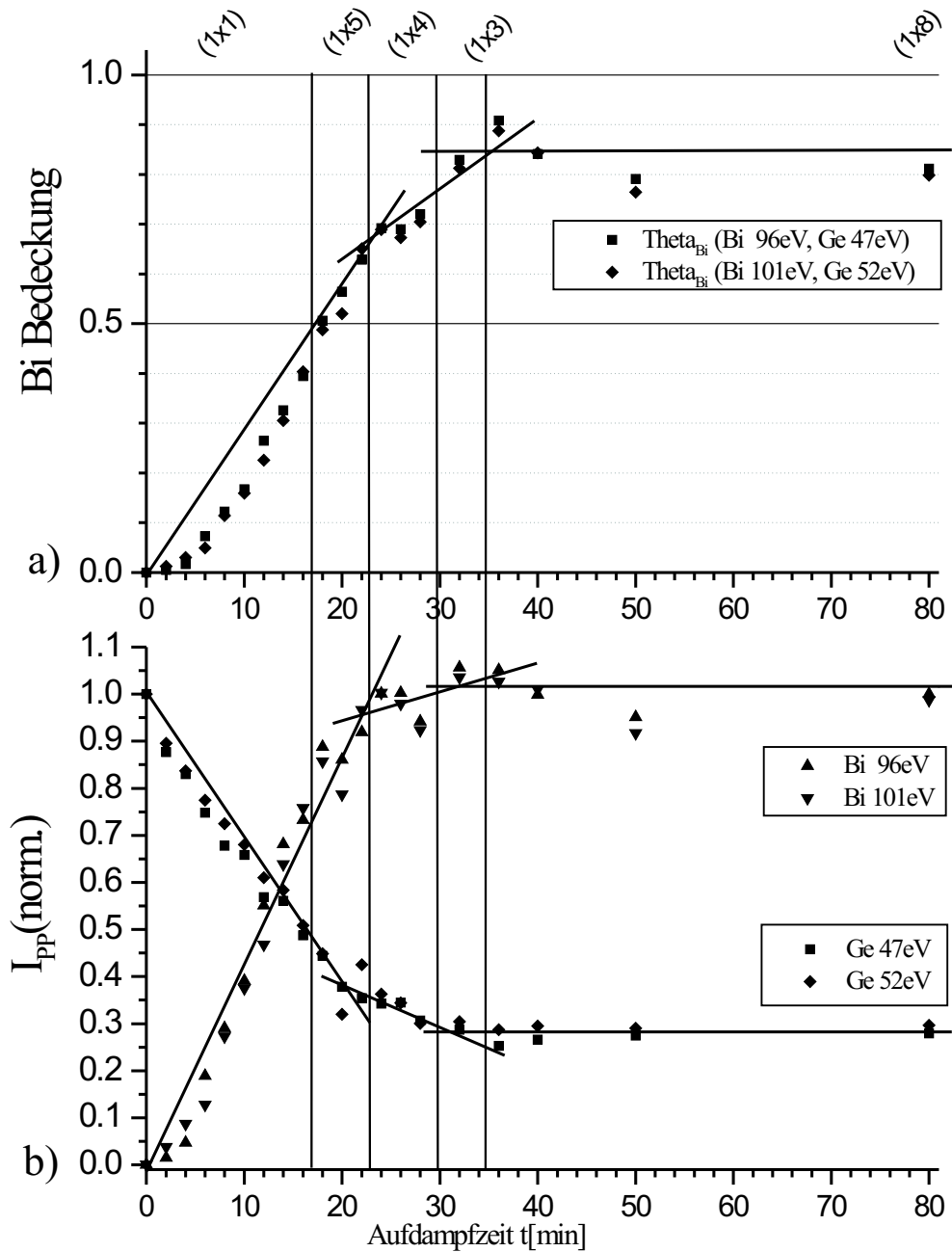


Abbildung 5.26: a) Darstellung der mit Gleichung 5.4 approximierten Wismutbedeckung. In die Berechnung der Bi-Bedeckung gehen die Intensitäten der Bi- und Ge-Augerpeaks ein. b) Die Intensitäten der Augerpeaks sind in dieser Zeichnung willkürlich auf die Start- (Ge) bzw. auf die Endintensitäten (Sb) normiert.

5.3.3 Messung mit Röntgenbeugung

Die Adsorption von Bi auf der Ge(113)-Oberfläche wurde auch mit Oberflächenröntgenbeugung untersucht. Für eine Strukturanalyse wurden die Intensitäten der $p(1 \times 2)_{ortho}$ Bi/Ge(113)-Überstruktur ((1x4)-Überstruktur schiefwinklige Einheitszelle) gemessen. Im weiteren Verlauf beziehen sich die Bezeichnungen der Überstrukturen wieder auf die orthogonale Einheitszelle. Die Messungen für die Strukturanalyse erfolgten wie in Kapitel 5.2.3 für Sb/Ge(113) beschrieben. Bei einer Wellenlänge von $\lambda = 1.2 \text{ \AA}$ wurden soweit es geht alle Inplane-Reflexe ($L \approx 0$) und eine Auswahl an Out-of-Plane-Reflexe ($L \geq 0$) gemessen. Wie zu erwarten konnten die diffusen Streifen im Beugungsbild zwischen den Reflexreihen (Abb. 5.23.c) mit Röntgenbeugung nicht gemessen werden. Jedoch zeigt sich auch bei den Röntgenmessungen, daß die Oberfläche stark eindimensional fehlgeordnet ist. Die eindimensionalen Linienprofile zeigen verbreiterte Reflexe, die von einem hohen Untergrund umgeben sind (Abb. 5.27). Die Reflexe konnten für eine Strukturanalyse dennoch gut genug getrennt werden. Nach der Anwendung aller Korrekturen (Lorentz-, Polarisations- und Flächenkorrektur, siehe Kapitel 4.1.3) und der Mittelung symmetrisch äquivalenter Reflexe (Spiegelsymmetrie, $HKL = -HKL$) verbleiben für die Strukturanalyse 300 symmetrisch unabhängige Grund- und Überstrukturreflexe. Diese teilen sich auf in 179 Inplane- und 121 Out-of-Plane-Reflexe.

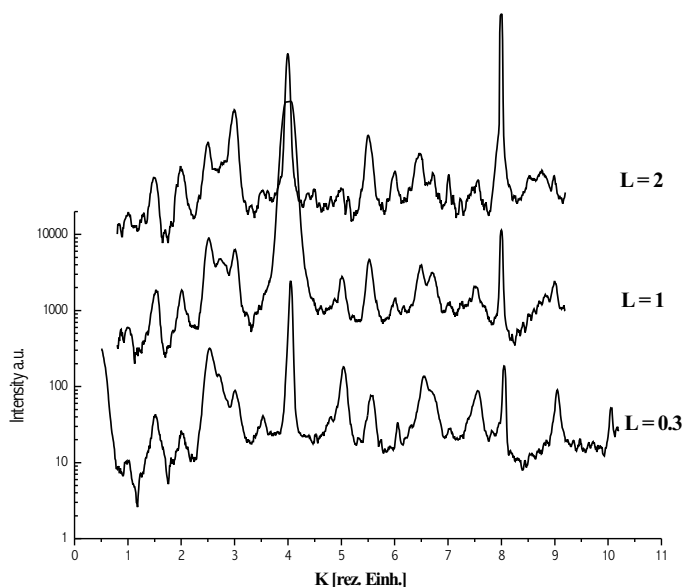


Abbildung 5.27: Linienprofile entlang $[33\bar{2}]$ gemessen mit Röntgenbeugung. Die Reflexe sind stark verbreitert und von einem hohen Untergrund umgeben.

5.3.4 Strukturanalyse mit Röntgenbeugung

Wenn am Beginn einer Strukturanalyse keine Vorabinformationen aus anderen Methoden vorliegen, betrachtet man in der Regel die Informationen, die aus den Röntgendaten direkt zugänglich sind. Die Pattersonfunktion liefert Informationen über die in der rekonstruierten Oberflächenschicht auftretenden Abstandsvektoren. Die aus den Inplane-Überstrukturreflexen der $p(1 \times 2)$ -Bi/Ge(113)-Rekonstruktion berechnete Pattersonfunktion liefert Hinweise, daß es sich bei dieser Struktur eigentlich um eine $p(2 \times 2)$ -Überstruktur handelt. Die Abstandsvektoren 2 und 3 in Abbildung 5.29.a deuten auf die Anwesenheit von mindestens einem Dimer hin. Im LEED-Beugungsbild (Abb. 5.23.c) sind schwache diffuse Streifen auf halbzahligen H-Positionen ($[1\bar{1}0]$) zu erkennen, die diese Beobachtung unterstützen. Besonders auffällig ist der Abstandsvektor 1, dessen dazugehöriges Maximum am stärksten von allen auftretenden Maxima ausgebildet ist. Aufgrund der viel höheren Kernladungszahl streuen die Bi-Atome die Röntgenstrahlung viel stärker als die Ge-Atome. Das führt zu der Annahme, daß der Abstandsvektor 1 einem Bi-Bi-Abstand und die restlichen Abstandsvektoren Bi-Ge- und Ge-Ge-Abständen zu zuordnen sind. Man würde mit der Pattersonfunktion erwarten, daß auf der Oberfläche nur zwei Wismutatome pro $p(1 \times 2)$ -Einheitszelle vorkommen. Aus diesem Abstandsvektor läßt sich auch direkt schließen, daß die Bi-Atome durch eine Stufe getrennt sein müssen. Innerhalb einer Ebene lassen sich diesem Abstandsvektor keine sinnvollen Bi-Adsorptionsplätze zuordnen. Konstruiert man eine Einheitszelle, bei der zwei Ebenen durch eine Einfachstufe getrennt sind, läßt sich dieser Abstandsvektor z.B. einem Abstand zwischen zwei dreifach koordinierten Adsorbatplätzen zuordnen. Es ist aber auch eine Bi-Adsorption auf Substitutionsplätzen möglich. Weitere Informationen erhofft man sich durch die Anwendung direkter Methoden. Wie in Kapitel 5.2.4 wurde von X. Torrelles aus den Inplane-Überstrukturintensitäten eine auf eine Ebenen projizierte Elektronendichtekarte der Überstruktur berechnet (Abb. 5.28.c). Anders als erwartet, sind nicht zwei starke Elektronendichteanhäufungen, sondern derer eine Vielzahl zu erkennen. Aus der Elektronendichtekarte konnte aufgrund der Komplexibilität der Überstruktur kein Strukturmodell abgeleitet werden, jedoch legt die Verteilung der Elektronendichte den Schluß nahe, daß mehr als nur zwei Bi-Atome pro $p(1 \times 2)$ -Einheitszelle vorkommen müssen. Das starke Maximum in der Pattersonfunktion ist demnach auf eine Überlagerung mehrerer identischer Bi-Bi-Abstandsvektoren zurückzuführen.

Für die Strukturanalyse wurden Modelle mit einer $p(1 \times 2)$ - sowie mit einer $p(2 \times 2)$ -Einheitszelle betrachtet. Die beste Übereinstimmung zwischen theoretischen und experimentellen Strukturparametern wurde mit den in Abbildung 5.29 dargestellten $p(2 \times 2)$ -Bi/Ge(113)-Mikrofacettenmodell³.

erreicht. In diesem Modell ist die Oberfläche aus (114)- und (111)-Mikrofacetten aufgebaut. Um einen besseren Überblick zu gewinnen, wie die (113)-Oberfläche aus den beiden Mikrofacetten aufgebaut wird, ist in Abbildung 5.31 die Seitenansicht des Kristallgitters schematisch dargestellt. Die (114)-Mikrofacette auf der linken Seite der Abbildung 5.29 kann auch als gestufte (113)-Fläche beschrieben werden. Die (001)-artigen Ge-Stufenatome (S) werden durch Bi-Atome substituiert und bilden mit benachbarten Bi-Substitutionsatomen Dimere. Diese Dimere entsprechen exakt den Dimeren die auf der

³Länge der Einheitsvektoren: $|a_0| = 8.00 \text{ \AA}$, $|b_0| = 26.52 \text{ \AA}$, $|c_0| = 18.76 \text{ \AA}$

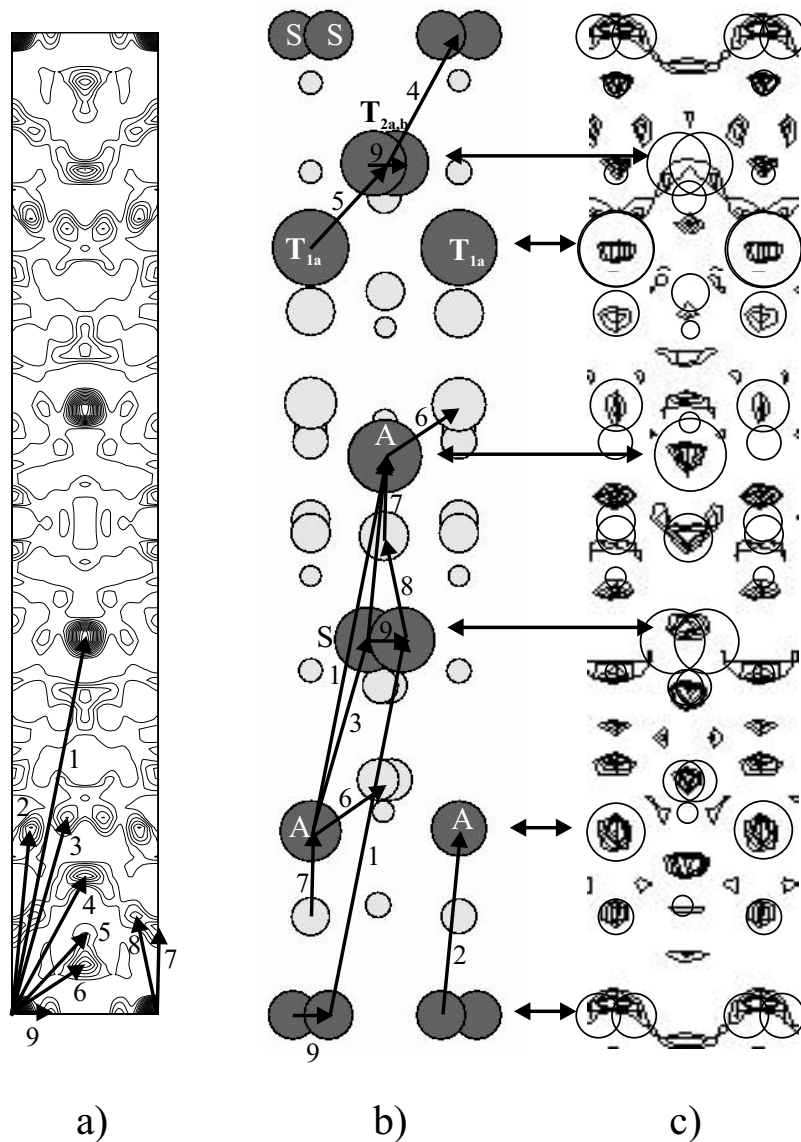


Abbildung 5.28: (a) Kontourliniendiagramm der aus den Inplane-Überstruktureflexen des $p(1 \times 2)$ -Bi/Ge(113)-Datensatzes berechneten Pattersonfunktion. In b) ist das Mikrofacettenmodell in der über die $p(1 \times 2)$ -Einheitszelle gemittelten Anordnung dargestellt. Die in a) ermittelten Abstandsvektoren (Pfeile) können primär Bi-Bi-Abständen zugeordnet werden. c) Die aus den Inplane-Überstruktureflexen berechnete Differenzsummenfunktion liefert die Elektronendichte der gemittelten Überstruktur. Um die Elektronendichte besser mit dem Ergebnis der Strukturanalyse vergleichen zu können, wurden in der Elektronendichtekarte die Positionen der Atome mit offenen Kreisen markiert.

(001)-Oberfläche vorkommen (Abb. 5.17) [Lym96]. Auch die dreifach koordinierten Adsorbatplätze (A) werden mit Bi-Adatomen besetzt. Das Auftreten der adsorbatinduzierten (114)-Mikrofacette läßt die Vermutung aufkommen, daß die Bi bedeckte (114)-Oberfläche ebenfalls stabil ist. Nachdem auf dem gestuften Teil Elemente der Bi-Rekonstruktion der (001)-Oberfläche auftreten, ist es naheliegend, daß auch auf der (111)-Mikrofacette Elemente der Bi/Si(111)-Oberfläche vorkommen. Aus diesem Grund wurden die Adsorptionsgeometrien der 1/3ML (T_4 -Platz) und 1ML (Trimer) ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Bi/Si(111)-Überstrukturen genauer betrachtet (Abb. 5.18). Das 2/3ML Modell konnte ausgeschlossen werden, da die (111)-Mikrofacette für diese Anordnung zu klein ist. Zusätzlich bietet sich auch das "Zickzag"-Modell der (2x1)-Sb/Ge(111)-Rekonstruktion zur Diskussion an (Abb. 5.3.a). Der T_4 -Platz des 1/3ML Modells kann wegen der unzureichenden Übereinstimmung von theoretischen und experimentellen Strukturparametern ($R_u(|F|)=21.9\%$) schnell ausgeschlossen werden. Die 1ML ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)- und (2x1)-Modelle sind sich im Aufbau sehr ähnlich (Abb. 5.30), bei beiden Modellen sitzt das Adsorbatatom ontop auf dem darunterliegenden Substratom. In dem ($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Modell bilden drei benachbarte Adsorbatatome (1a, 2a u. 2b) einen Trimer, wobei im Fall der hier auftretenden Mikrofacetten eine Ge-Bindung ungesättigt bleibt. Im Gegensatz dazu, adsorbiert an dieser Position im (2x1)-Modell ein weiteres Adsorbatatom (1b) und bildet mit benachbarten Adsorbatatomen eine Art "Zickzack"-Kette. Bei beiden Modellen bindet das Adsorbatatom mit einem Substratom und zwei weiteren Adsorbatatomen. Alle Bi-Atome sind dreifach koordiniert und komplett abgesättigt. Wie eingangs erwähnt, stehen für die Strukturanalyse nur Intensitäten der kleineren p(1x2)-Einheitszelle zur Verfügung. Mit diesem Datensatz "sieht" man deshalb die über die Fläche der p(1x2)-Einheitszelle gemittelte p(2x2)-Überstruktur. Die gemittelten Strukturen der beiden letztgenannten Modelle sind fast identisch. Die gemittelte Kettenstruktur entspricht im Groben der ungemittelten Struktur in der p(1x2)-Einheitszelle (hierbei werden nur die Bi-Atome der Kette betrachtet). Die gemittelte Trimerstruktur ist in Abbildung 5.28.b dargestellt. Die Trimeratome 2a u. 2b liegen dort auf Splitpositionen und das Trimeratom 1a tritt doppelt, aber nur mit einer Bedeckungswahrscheinlichkeit von jeweils 50% auf.

Um diese beiden Modelle zu unterscheiden, wurden alle Atompositionen innerhalb der p(2x2)-Einheitszelle bis zur vierten Substratlage verfeinert. Für die unterschiedlichen Adsorptionsplätze (A,S,T) wurde jeweils ein Temperaturfaktor und für alle Ge-Atome ein weiterer Temperaturfaktor optimiert. Am Ende der Strukturoptimierung erzielt das Mikrofacettenmodell mit dem Trimer auf der (111)-Mikrofacetten die beste Übereinstimmung von theoretischen und experimentellen Strukturparametern: Mikrofacettenmodell a) mit Trimer $R_u(|F|)=15.1\%$, b) mit "Zickzack"-Kette $R_u(|F|)=16.8\%$. Für die Strukturanalyse wurden 137 strukturelle Parameter und 4 Temperaturfaktoren optimiert. In Tabelle 5.9 und 5.10 sind die verfeinerten Atompositionen der asymmetrischen Einheit dargestellt. Die 11 Bi-Atome pro p(2x2)-Einheitszelle ergeben eine Bi-Bedeckung von $11/16ML \approx 0.69ML$. Die Intensitätsverläufe entlang der Grund- und Überstrukturstäbe und die Inplane-Intensitäten des Mikrofacettenmodells sind in den Abbildungen 5.32, 5.33 und 5.34 dargestellt. Obwohl die Anzahl der Atome in den p(2x2)-Bi/Ge(113)- und c(2x2)-Sb/Ge(113)-Strukturen in etwa gleich sind, verdoppelt sich, aufgrund der niedrigeren Symmetrie, die Anzahl der Parameter ($N=137$) in der Bi-Überstruktur. Das schlechtere Parameter-zu-Datenpunkte-Verhältnis und die in Kapitel 5.2.3 angesprochene Abhängigkeit von Splitpositio-

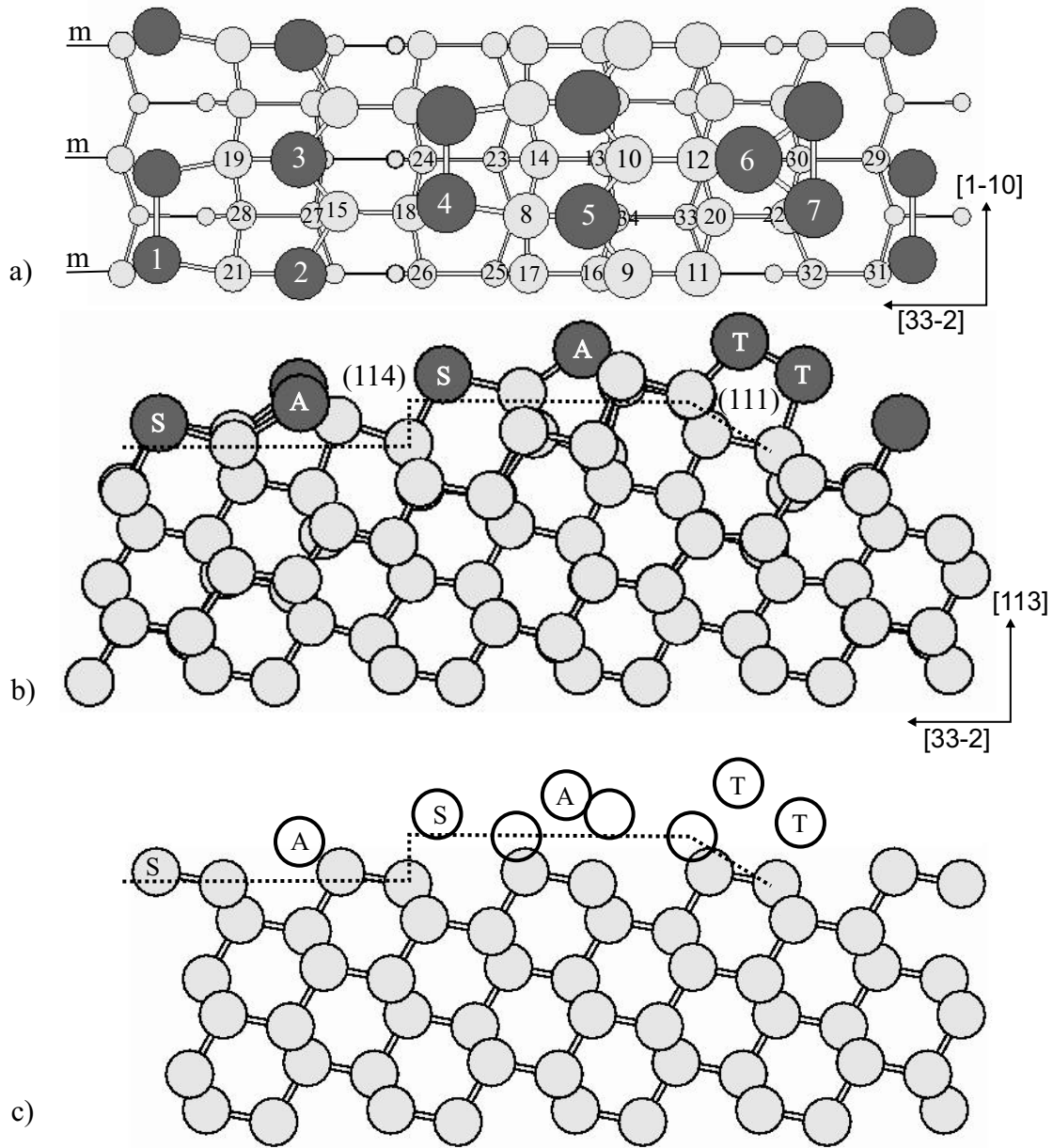


Abbildung 5.29: Zeichnung des Mikrofacettenmodells der $p(2 \times 2)$ -Bi/Ge(113)-Rekonstruktion. a) Draufsicht, b) Seitenansicht. c) schematische Zeichnung der Oberfläche. In dieser Zeichnung sind die Substratome, die geschlossene Lagen bilden grau gezeichnet. Alle Bi-Atome und alle Ge-Stufenatome sind mit offenen Kreisen gezeichnet. Die gestrichelte Linie zeigt den Verlauf der Stufe. Bi-Atome: (S) Substitutionsplätze (Dimere), (A) dreifachkoordinierte Adsorbatplätze, (T) Trimeratome

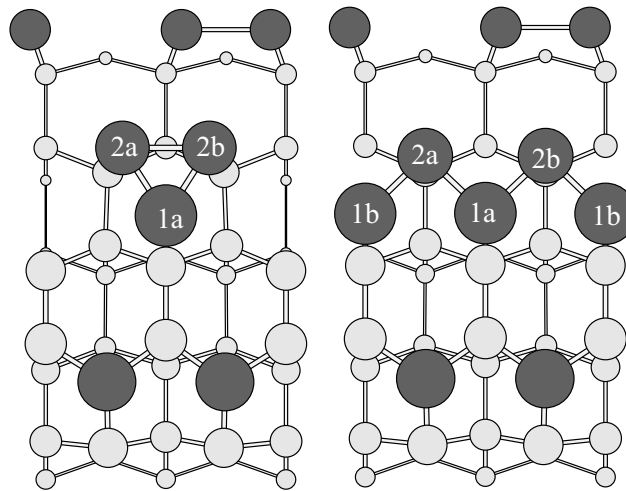


Abbildung 5.30: Darstellung des Trimer- und des Kettenmodells auf der (111)-Mikrofacette. In der Zeichnung wurde nicht die ganz Einheitszelle eingezeichnet, sondern nur der Bereich der (111)-Mikrofacette.

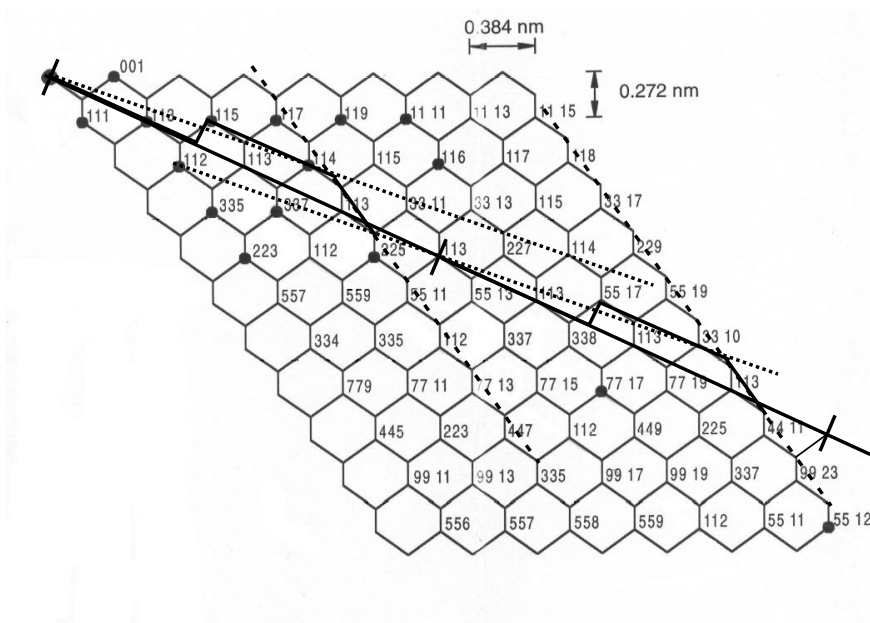


Abbildung 5.31: Seitenansicht der Diamantstruktur zwischen der (001)- und der (111)-Fläche. Der Schnitt durch das Gitter zeigt die Projektion der Atome in $[1\bar{1}0]$ -Richtung. Die (113)-Oberfläche ist mit einer schwarzen Linie gekennzeichnet. Die Markierungen auf der (113)-Oberfläche repräsentieren die Grenzen der $p(2 \times 2)$ -Einheitszelle. Durch die Bi-Adsorption bilden sich (114)- (gepunktet) und (111)-Mikrofacetten (gestrichelt).

Tabelle 5.8: Bi-Ge- und Bi-Bi-Bindungslängen im Vergleich.

Bindung	Atom	l_{SXRD} [Å]	$l_{kov.}$ [Å]	$l_{met.}$ [Å]
Bi-Bi	1-1	3.03	2.92	3.09
Bi-Bi	4-4	3.06	2.92	3.09
Bi-Bi	6-7	3.08	2.92	3.09
Bi-Bi	7-7	3.39	2.92	3.09
Bi-Ge	1-21	2.82	2.68	
Bi-Ge	1-31	2.78	2.68	
Bi-Ge	2-15	2.62	2.68	
Bi-Ge	2-21	2.80	2.68	
Bi-Ge	3-15	2.57	2.68	
Bi-Ge	3-19	2.86	2.68	
Bi-Ge	4-8	2.92	2.68	
Bi-Ge	4-18	2.78	2.68	
Bi-Ge	5-8	2.64	2.68	
Bi-Ge	5-9	2.62	2.68	
Bi-Ge	5-10	2.72	2.68	
Bi-Ge	6-12	2.62	2.68	
Bi-Ge	7-22	2.87	2.68	

nen und Temperaturfaktoren machen es für die Strukturoptimierung nötig, Nebenbedingungen einzuführen, die die Bindungsabstände in einem physikalisch sinnvollen Rahmen halten. Als Nebenbedingung wird die sogenannte "Keatingenergie" angewendet [Kee66, Ped89]. Mit der Keatingenergie wird die elastische Energie approximiert, die aus der Auslenkung der Atome aus ihren idealen Gitterplätzen resultiert. Bei der Strukturoptimierung wird die Summe $R_u(|F|) + k E_{Keat.}$ minimiert. Werden durch den Fitalgorithmus zu kurze oder zu lange Bindungsabstände vorgeschlagen, steigt die Keatingenergie $E_{Keat.}$ und die vorgeschlagene Konfiguration wird verworfen. Wie stark die Keatingenergie die Strukturverfeinerung beeinflusst wird durch die Konstante k bestimmt. Diese Konstante wurde so gewählt, daß die aus der Strukturoptimierung resultierenden Ge-Ge-Bindungslängen maximal 10% von den idealen Bindungslängen abweichen. Im Allgemeinen sind die Abweichungen der experimentell bestimmten Bindungslängen ähnlich wie in der Sb/Ge(113)-Struktur. Die Ge-Ge-Bindungslängen liegen in einem Bereich von 2.24-2.69Å. Die Bi-Ge- und Bi-Bi-Bindungsabstände sind in Tabelle 5.8 dargestellt. Die Bi-Ge-Bindungslängen weichen bis zu 7% von der Summe der kovalenten Radien ab. Die Bi-Bi-Bindungsabstände liegen größtenteils bei dem Wert für metallisches Wismut. Die Werte entsprechen den Bi-Bi-Bindungslängen, welche auch auf den niedrig indizierten Oberflächen beobachtet wurden (Kap. 5.3.1). Der zu große Bi-Bi-Bindungsabstand (3.39Å) innerhalb des Trimers kann evtl. auf eine Fehlordnung in der Verteilung der Trimere zurückgeführt werden. In der Oberflächeneinheit zelle wird mit Ausnahme eines Dimers (S 1), die Spiegelsymmetrie wie sie in Abbildung 5.29 dargestellt ist, berücksichtigt. Durch diesen Dimer wird an sich die Spiegelsymmetrie gebrochen, in der gemittelten p(1x2)-Einheit zelle (Abb. 5.28) jedoch bleibt sie erhalten. Beide Dimere werden in den Rechnungen als symmetrische Dimere betrachtet. Bedingt durch den symmetriebrechenden Dimer treten zusätzlich

Spiegeldomänen auf.

Die diffusen Streifen im LEED-Beugungsbild (Abb. 5.23) lassen sich in dem Mikrofacettenmodell sehr gut mit diesen beiden Dimeren erklären. Bei der Strukturanalyse der Sb/Ge(113)-Rekonstruktion wurde bereits gezeigt, daß die Korrelation zwischen zwei benachbarten Dimerreihen aufgrund des großen Abstands von 13.26\AA sehr klein ist (Abb. 5.10). In der Bi/Ge(113)-Überstruktur sind die äquivalenten Dimerreihen 26.52\AA (eine $p(2\times 2)$ -Einheitszellenlänge) getrennt. Bei diesen großen Abständen ist anzunehmen, daß keine Korrelation zwischen den äquivalenten Dimerreihen vorhanden ist. Die relative Anordnung der äquivalenten Dimerreihen zueinander ist dann rein zufällig. Diese Unordnung entlang $[3\bar{3}\bar{2}]$ erklärt auch warum nur diffuse Streifen und nicht wie bei Sb/Ge(113) zumindest schwache Reflexe sichtbar sind.

Für den Vergleich mit der Pattersonfunktion und der aus den direkten Methoden berechneten Elektronendichtekarte ist in Abbildung 5.28 die über die Fläche der $p(1\times 2)$ -Einheitszelle gemittelte $p(2\times 2)$ -Bi/Ge(113)-Überstruktur dargestellt. Alle markanten Abstandsvektoren der Pattersonfunktion konnten in dem Strukturmodell Bi-Bi- und Bi-Ge-Abständen zugeordnet werden. Um die Elektronendichte besser mit dem Ergebnis der Strukturanalyse vergleichen zu können, wurden in der Elektronendichtekarte die Positionen der Atome mit offenen Kreisen markiert. Die Übereinstimmung zwischen dem optimierten Mikrofacettenmodell und der Elektronendichtekarte ist für Bi/Ge(113) nicht so gut wie für Sb/Ge(113), dennoch stimmen einige Details sehr gut überein. Dieses Beispiel zeigt aber auch, daß die Entwicklung der direkten Methoden weiter voran getrieben werden muß, um auch solche komplexe Strukturen wie die $p(2\times 2)$ -Bi/Ge(113)-Rekonstruktion vernünftig interpretieren zu können.

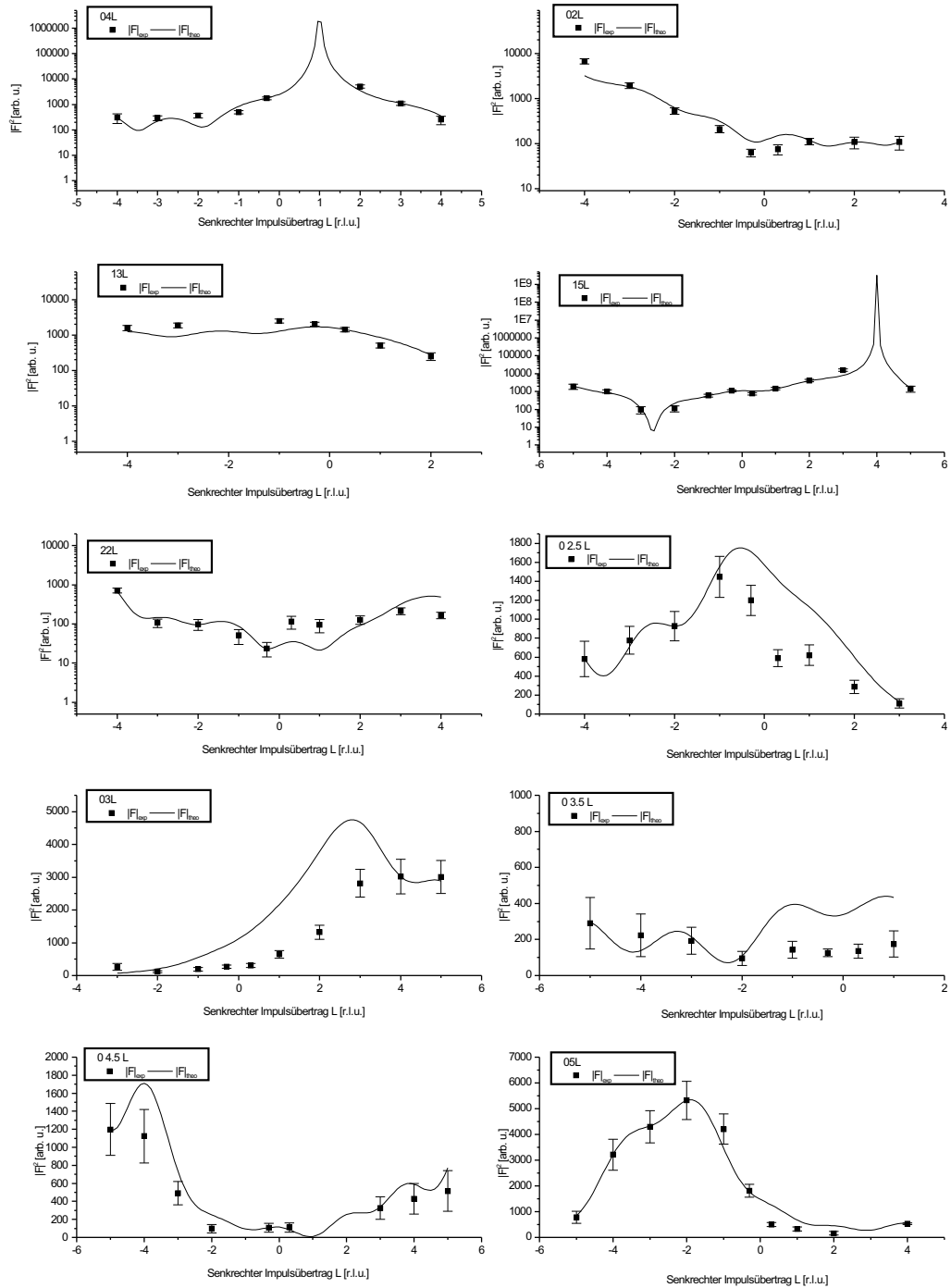


Abbildung 5.32: Zeichnung der Intensität entlang der Gitterstäbe für das $p(2 \times 2)$ -Bi/Ge(113)-Mikrofacettenmodell

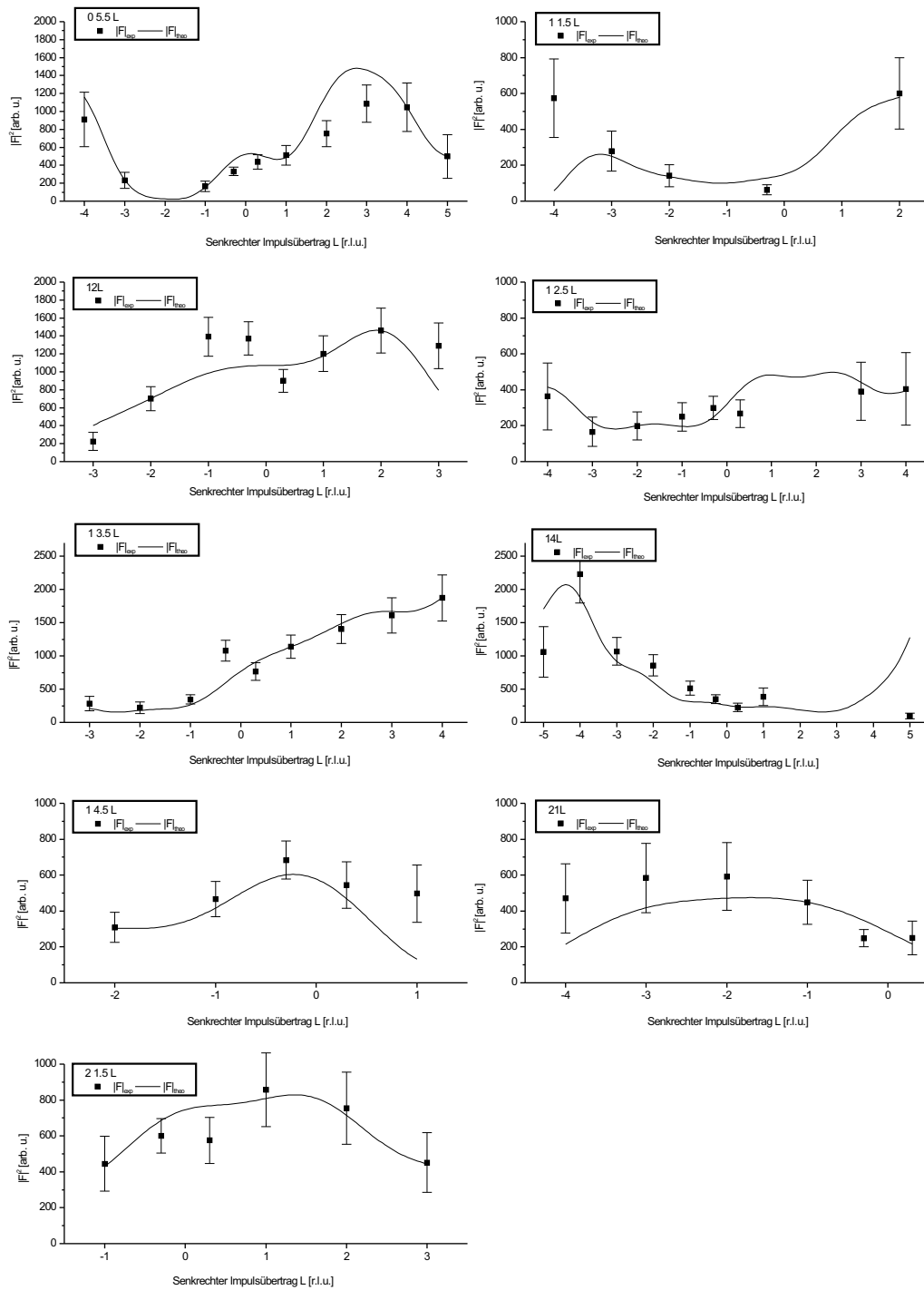


Abbildung 5.33: Zeichnung der Intensität entlang der Gitterstäbe für das $p(2 \times 2)$ -Bi/Ge(113)-Mikrofacettenmodell

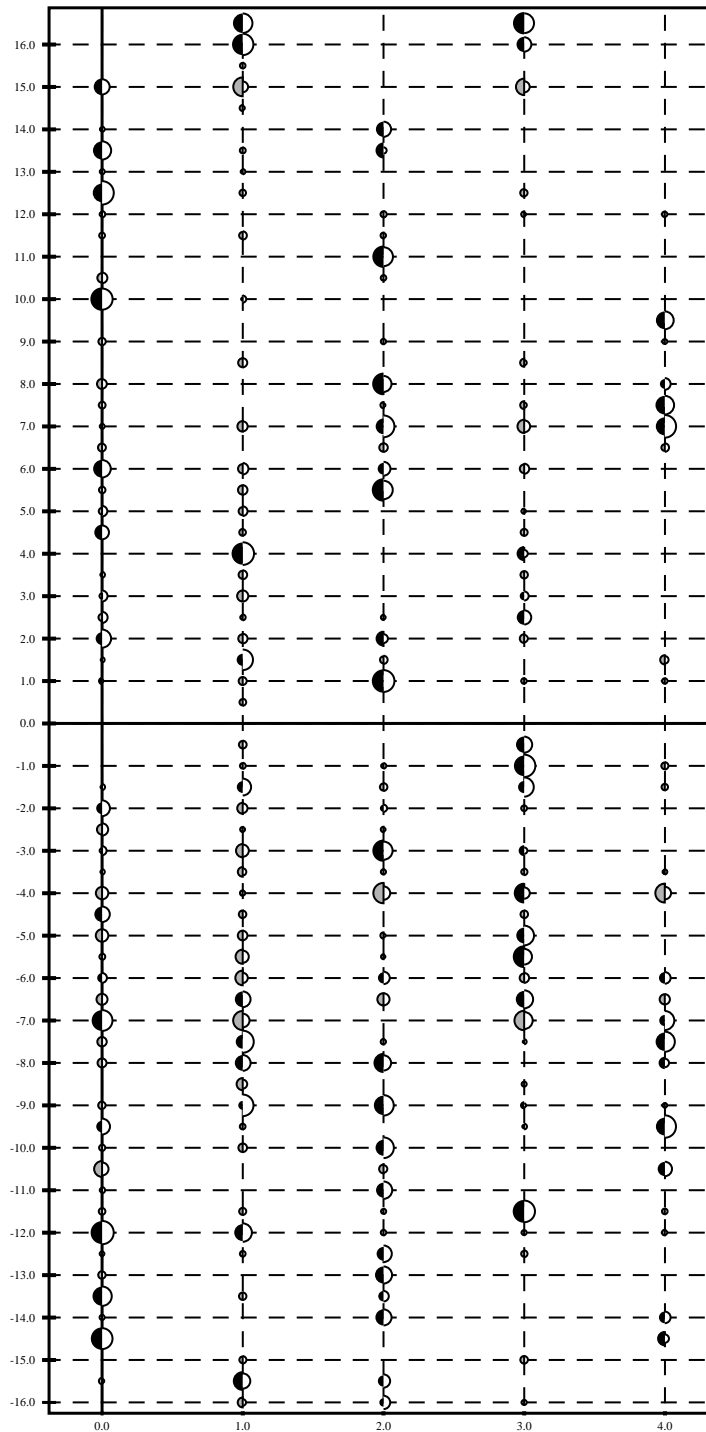


Abbildung 5.34: Vergleich der experimentellen und theoretischen Inplane-Intensitäten. Die Intensitäten sind mit zwei Skalenfaktoren dargestellt. Durch den zweiten Skalenfaktor werden schwache Intensitäten größer und damit deutlicher dargestellt. Die grauen (starke Reflexe) und schwarzen (schwache Reflexe) Halbkreise stellen die experimentellen Intensitäten dar, während die weißen Halbkreise die theoretischen Intensitäten des Mikrofacettenmodells aus der Röntgenanalyse repräsentieren.

Tabelle 5.9: Atompositionen die sich aus der Optimierung der Röntgendaten für das $p(2 \times 2)$ -Bi/Ge(113)-Mikrofacettenmodell ergeben und die idealen Volumenpositionen sind in relativen Einheiten, die Schwingungsamplituden u sind in absoluten Einheiten [\AA] angegeben. Länge der Einheitsvektoren: $|a| = 4.00 \text{\AA}$, $|b| = 13.26 \text{\AA}$, $|c| = 18.76 \text{\AA}$

Nr.	Sorte	Ad-Pos.	$p(2 \times 2)$ SXRD [rel. Koord.]	Bulk [rel. Koord.]	$u[\text{\AA}]$
1.	Bi	Sub.	(0.121, 0.176, 0.016)	(1.00, 0.18, 0.00)	0.14
2.	Bi	Ad.	(0.000, 1.795, 0.054)		0.12
3.	Bi	Ad.	(1.000, 1.801, 0.084)		0.12
4.	Bi	Sub.	(0.618, 1.410, 0.109)	(0.50, 1.41, 0.09)	0.14
5.	Bi	Ad.	(0.501, 1.035, 0.156)		0.12
6.	Bi	Trim.	(1.000, 0.610, 0.171)		0.19
7.	Bi	Trim.	(0.576, 0.438, 0.109)		0.19
8.	Ge		(0.506, 1.198, 0.075)	(0.50, 1.23, 0.07)	0.08
9.	Ge		(0.000, 0.930, 0.106)	(0.00, 0.91, 0.09)	0.08
10.	Ge		(1.000, 0.927, 0.094)	(1.00, 0.91, 0.09)	0.08
11.	Ge		(0.000, 0.743, 0.071)	(0.00, 0.73, 0.07)	0.08
12.	Ge		(1.000, 0.740, 0.066)	(1.00, 0.73, 0.07)	0.08
13.	Ge		(1.000, 0.981,-0.045)	(1.00, 1.00,-0.02)	0.08
14.	Ge		(1.000, 1.164,-0.004)	(1.00, 1.18, 0.00)	0.08
15.	Ge		(0.545, 1.696, 0.021)	(1.50, 1.68, 0.00)	0.08
16.	Ge		(0.000, 1.005,-0.025)	(0.00, 1.00,-0.02)	0.08
17.	Ge		(0.000, 1.192, 0.001)	(0.00, 1.18, 0.00)	0.08
18.	Ge		(0.531, 1.504,-0.022)	(0.50, 1.50,-0.02)	0.08
19.	Ge		(1.000, 1.975,-0.006)	(1.00, 0.00,-0.02)	0.08
20.	Ge		(0.496, 0.699,-0.005)	(1.50, 0.68, 0.00)	0.08
21.	Ge		(0.000, 1.975,-0.025)	(0.00, 0.00,-0.02)	0.08
22.	Ge		(0.504, 0.505,-0.036)	(0.50, 0.50,-0.02)	0.08
23.	Ge		(1.000, 1.277,-0.121)	(1.00, 1.27,-0.11)	0.08
24.	Ge		(1.000, 1.472,-0.104)	(1.00, 1.45,-0.09)	0.08
25.	Ge		(0.000, 1.282,-0.122)	(0.00, 1.27,-0.11)	0.08
26.	Ge		(0.000, 1.474,-0.097)	(0.00, 1.45,-0.09)	0.08
27.	Ge		(0.510, 1.760,-0.116)	(0.50, 1.77,-0.11)	0.08
28.	Ge		(0.545, 1.952,-0.091)	(0.50, 1.95,-0.09)	0.08
29.	Ge		(1.000, 0.273,-0.107)	(1.00, 0.27,-0.11)	0.08
30.	Ge		(1.000, 0.472,-0.107)	(1.00, 0.45,-0.09)	0.08
31.	Ge		(0.000, 0.268,-0.114)	(0.00, 0.27,-0.11)	0.08
32.	Ge		(0.000, 0.441,-0.090)	(0.00, 0.45,-0.09)	0.08
33.	Ge		(0.497, 0.772,-0.122)	(0.50, 0.77,-0.11)	0.08
34.	Ge		(0.423, 0.964,-0.098)	(0.50, 0.95,-0.09)	0.08
35.	Ge		(1.000, 1.544,-0.212)	(1.00, 1.55,-0.20)	0.08
36.	Ge		(1.000, 1.733,-0.197)	(1.00, 1.73,-0.18)	0.08
37.	Ge		(1.500, 0.046,-0.205)	(1.50, 0.05,-0.20)	0.08
38.	Ge		(0.000, 1.544,-0.210)	(0.00, 1.55,-0.20)	0.08

Tabelle 5.10: Atompositionen die sich aus der Optimierung der Röntgendaten für das $p(2 \times 2)$ -Bi/Ge(113)-Mikrofacettenmodell ergeben und die idealen Volumenpositionen sind in relativen Einheiten, die Schwingungsamplituden u sind in absoluten Einheiten [\AA] angegeben. Länge der Einheitsvektoren: $|a| = 4.00 \text{\AA}$, $|b| = 13.26 \text{\AA}$, $|c| = 18.76 \text{\AA}$

Nr.	Sorte	Ad-Pos.	$p(2 \times 2)$ SXR D [rel. Koord.]	Bulk [rel. Koord.]	$u[\text{\AA}]$
39.	Ge		(0.000, 1.706,-0.181)	(0.00, 1.73,-0.18)	0.08
40.	Ge		(0.527, 0.223,-0.182)	(0.50, 0.23,-0.18)	0.08
41.	Ge		(1.000, 0.544,-0.216)	(1.00, 0.55,-0.20)	0.08
42.	Ge		(1.000, 0.717,-0.193)	(1.00, 0.73,-0.18)	0.08
43.	Ge		(0.000, 0.543,-0.202)	(0.00, 0.55,-0.20)	0.08
44.	Ge		(0.000, 0.718,-0.197)	(0.00, 0.73,-0.18)	0.08
45.	Ge		(0.499, 1.041,-0.207)	(0.50, 1.05,-0.20)	0.08
46.	Ge		(0.498, 1.228,-0.177)	(0.50, 1.23,-0.18)	0.08
47.	Ge		(1.000, 1.813,-0.300)	(1.00, 1.82,-0.30)	0.08
48.	Ge		(1.000, 0.001,-0.272)	(1.00, 2.00,-0.27)	0.08
49.	Ge		(0.000, 1.805,-0.282)	(0.00, 1.82,-0.30)	0.08
50.	Ge		(0.000, 1.982,-0.267)	(0.00, 2.00,-0.27)	0.08
51.	Ge		(0.500, 0.318,-0.290)	(0.50, 0.32,-0.30)	0.08
52.	Ge		(0.496, 0.499,-0.281)	(0.50, 0.50,-0.27)	0.08
53.	Ge		(1.000, 0.825,-0.298)	(1.00, 0.82,-0.30)	0.08
54.	Ge		(1.000, 1.007,-0.280)	(1.00, 1.00,-0.27)	0.08
55.	Ge		(0.000, 0.825,-0.300)	(0.00, 0.82,-0.30)	0.08
56.	Ge		(0.000, 1.003,-0.279)	(0.00, 1.00,-0.27)	0.08
57.	Ge		(0.500, 1.315,-0.293)	(0.50, 1.32,-0.30)	0.08
58.	Ge		(0.494, 1.495,-0.279)	(0.50, 1.50,-0.27)	0.08

5.3.5 Zusammenfassung Bi/Ge(113)

Mit einer Kombination unterschiedlicher Methoden (SXR, SPA-LEED, AES) wurde die Adsorption von Bi auf einer Ge(113)-Oberfläche untersucht. In Abhängigkeit von der Aufdampfzeit treten eine Reihe von Überstrukturen auf:

$(3 \times 1)/c(3 \times 1)_{ortho.} \rightarrow (1 \times 1)/c(1 \times 1)_{ortho.} \rightarrow (1 \times 5)/c(1 \times 5)_{ortho.} \rightarrow (1 \times 4)/p(1 \times 2)_{ortho.} \rightarrow (1 \times 3)/c(1 \times 6)_{ortho.} \rightarrow (1 \times 8)/p(1 \times 4)_{ortho.}$

Über Augermessungen konnten die dazugehörigen Bi-Bedeckungen abgeschätzt werden. Die Bi-Bedeckung steigt maximal bis zu der Sättigungsbedeckung von 0.8-0.9ML an. Nach dem Eintreten der $(1 \times 3)/c(1 \times 6)_{ortho.}$ -Überstruktur ändert sich die Bi-Bedeckung nur noch geringfügig.

Energieabhängige Linienprofile liefern erste Hinweise auf eine Mikrofacettierung der Oberfläche. Die Röntgenstrukturanalyse bestätigt diese Vermutung. Durch die Adsorption von Bi werden (114)- und (111)-Mikrofacetten induziert. In dieser Mikrofacettenstruktur bildet Bi Dimere wie auf der (001)- und Trimere wie auf der (111)-Oberfläche. Ebenfalls werden die für die Ge(113)-Oberfläche typischen dreifach koordinierten Adsorbatplätze besetzt. Die offenen Bindungen auf der Oberfläche werden fast vollständig abgesättigt. Eine ungesättigte Bindung pro $p(2 \times 2)$ -Einheitszelle bleibt auf der (111)-Mikrofacette erhalten.

Aufgrund der Mikrofacettierung der Oberfläche kann ausgeschlossen werden, Bi-Filme mit höheren Bedeckungen als Surfactants für die Halbleiterepitaxie einzusetzen. Eine Ausnahme könnte die $c(1 \times 1)$ -Rekonstruktion ($\Theta_{sb} \leq 0.5ML$) darstellen. Ob diese Rekonstruktion tauglich ist das Schichtwachstum zu verbessern, muß anhand weiterer Untersuchungen noch überprüft werden.

Durch die Adsorption von Bi können auf der Ge(113)-Oberfläche Strukturen bis zu einer Breite von 52\AA erzeugt werden. Nachdem hier aufgestelltes Mikrofacettenmodell können damit Nanogräben unterschiedlicher Breite gebildet werden. Es darf spekuliert werden, diese selbstanordnenden Nanogräben durch Deposition zusätzlicher Adsorbate für die Herstellung eindimensionaler Nanodrähte geeignet ist.

Kapitel 6

Halbleiterwachstum

6.1 Wachstum von Halbleiterepitaxieschichten

Mit Beugungsmethoden ist es zwar nicht möglich die Wirkungsweise eines Surfactants auf der mikroskopischen Skala unmittelbar zu beobachten, jedoch können aber Informationen gewonnen werden, ob ein Adsorbat als Surfactant wirkt und wie sich die Anwesenheit der Adsorbatschicht auf das Wachstum auswirkt. Wie in Kapitel 3.3.2 eingeführt, kann aus dem Intensitätsverlauf des spekularen Reflexes ((0,0)-Reflex) in einer Antiphasenbedingung der Wachstumsmodus abgeleitet werden. Zum Beispiel sind parabelförmige Oszillationen der Intensität in Abhängigkeit von der Aufdampfzeit ein eindeutiges Indiz für das perfekte Lagenwachstum (Abb. 3.10). Zusätzlich kann über die Verteilung der diffusen Intensität die mittlere Inselgröße bzw. die Inselgrößenverteilung berechnet werden [Gie01].

In diesem Kapitel wird das Wachstum von Ge und Si auf der reinen und der mit einem Surfactant bedeckten Ge(113)-Oberfläche in der Anfangsphase der Epitaxie mit Beugungsmethoden untersucht.

6.2 Ge auf Ge(113)

Das homoepitaktische Wachstum auf der Ge(113)-Oberfläche wurde sowohl mit der SPA-LEED-Aparatur, als auch mit dem Oberflächenröntgendiffraktometer untersucht. Bei den SPA-LEED-Messungen wurden nach bestimmten Intervallen der Aufdampfprozess unterbrochen und anschließend eindimensionale Reflexprofile des (0,0)-Reflexes mit dem SPA-LEED aufgenommen. Die eindimensionalen Reflexprofile wurden entlang $[3\bar{3}\bar{2}]$ und $[1\bar{1}0]$ gemessen. Durch die Wahl der Elektronenenergie von 80eV, wird bei einer geeigneten Antiphasenbedingung ($S=2.5$) gemessen. Aus den eindimensionalen Reflexprofilen läßt sich der zentrale und der diffuse Anteil des Reflexes durch Anpassen von Lorentzkurven separieren. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abbildung 6.1 dargestellt. Es

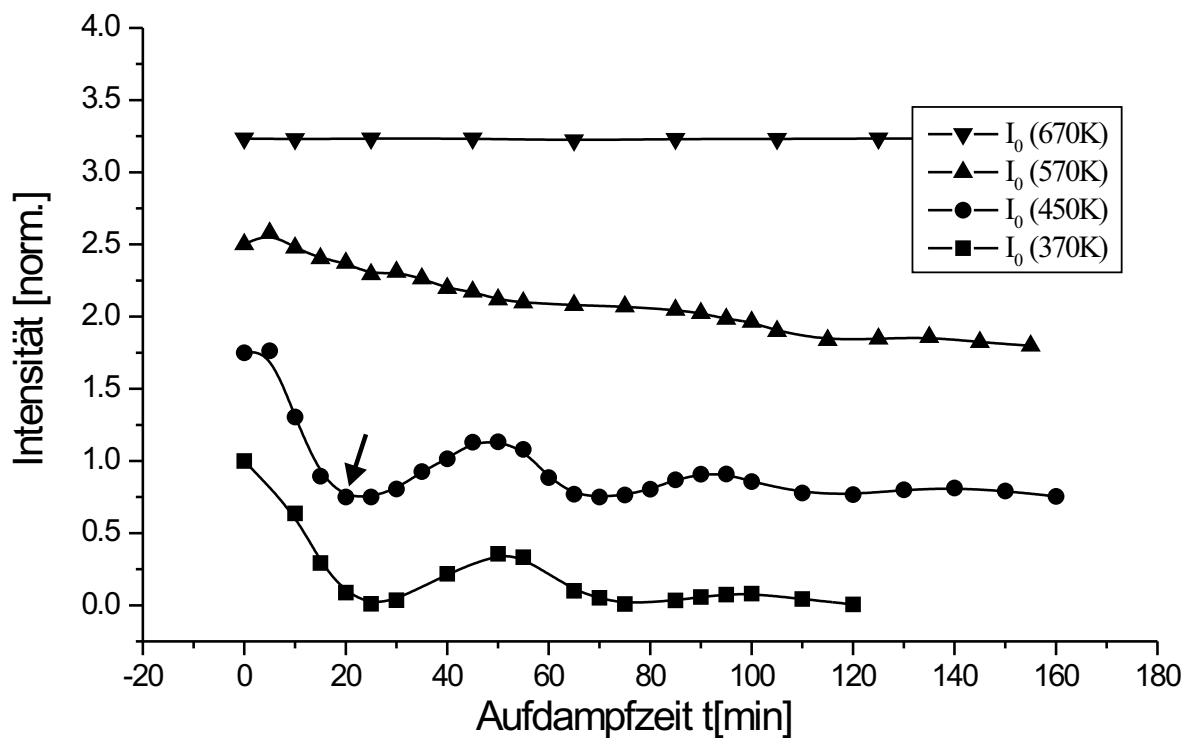


Abbildung 6.1: Intensität des $(0,0)$ -Reflexes in einer Antiphasenbedingung ($S=2.5$) in Abhängigkeit von der Aufdampfzeit. Bei 370K und 450K sind stark gedämpfte Oszillationen zu beobachten, welche auf ein gehemmtes Lagenwachstum hindeuten. Bei $T_{K_{rist.}}=670K$ ist die Intensität während des Aufdampfvorgangs konstant, was typisch für einen "Step flow"-Wachstumsmodus ist. In dem Temperaturbereich zwischen diesen beiden oben genannten Wachstumsmoden ($T_{K_{rist.}}=570K$), treten wahrscheinlich beide Mechanismen gleichzeitig auf.

wurden insgesamt vier Messreihen bei Kristalltemperaturen von 370K, 450K, 570K und 670K durchgeführt.

Bei 370K und 450K sind stark gedämpfte Oszillationen zu beobachten, welche auf ein gehemmtes Lagenwachstum hindeuten (Abb. 6.1). Mit den Gleichungen 3.24-3.28 in Kapitel 3.3.2 können die Bedeckungen der einzelnen Lagen direkt aus den Beugungsintensitäten abgeleitet werden. Dieser Ansatz gilt jedoch nur für ein Modell in dem maximal zwei Schichten gleichzeitig wachsen. Bei einer Kristalltemperatur von 450K wächst die erste Lage bis zu einer Gesamtbedeckung $\Theta_{total} \approx 0.8-0.9ML$ annähernd perfekt auf, dann aber beginnen auf der ersten Lage Inseln der zweiten Lage zu nukleieren (Abb. 6.2). Die erste Lage ist bei einer Gesamtbedeckung $\Theta_{total} \approx 1.2ML$ näherungsweise geschlossen. Das Wachstum der dritten Schicht setzt bereits ein, wenn die zweite Schicht erst halb geschlossen ist ($\Theta_{total} \approx 1.6ML$). Die vierte Ge-Lagen beginnt ebenfalls zu wachsen bevor die zweite Lage geschlossen ist ($\Theta_{total} \approx 2.5ML$). An diesem Punkt ist das Modell, mit dem die Bedeckungen der einzelnen Lagen berechnet werden, nicht mehr gültig, da hier mehr als zwei Lagen gleichzeitig aufwachsen. Es ist offensichtlich, daß zunehmend mehr Schichten gleichzeitig aufwachsen. Die Oberfläche rauht während des Wachstums dadurch stark auf. Bei einer Kristalltemperatur von 370K, rauht die Oberfläche, im Vergleich zu 450K, noch schneller auf. Bevor die erste Lage geschlossen ist, beginnen die zweite und die dritte Lage bereits zu wachsen. Mit dem Einsetzen des Wachstums der dritten Schicht ist bereits das Modell für die Berechnung der Ge-Lagen nicht mehr gültig.

Bei $T_{Krist.}=670K$ ist die Intensität während des Aufdampfvorgangs konstant (Abb. 6.1). Dieses Verhalten ist typisch für einen "Step Flow"-Wachstumsmodus. Bei dieser Temperatur sind die auf die Oberfläche treffenden Ge-Atome so mobil, daß sie über weite Strecken diffundieren und sich an den nächsten Inselnkanten anlagern. In dem Temperaturbereich zwischen diesen beiden oben genannten Wachstumsmoden, treten wahrscheinlich beide Mechanismen gleichzeitig auf.

Diese Wachstumsmessungen wurden im Rahmen des Meßaufenthaltes am Hasylab auch mit Röntgenbeugung untersucht. Bei den Röntgenmessungen wurde die Intensität des ($1 \bar{1} 0.3$)-Reflexes während des Aufdampfvorgangs gemessen. Dieser Reflex wurde gewählt, da er nahe einer Antiphasenbedingung (Antibraggpunkt) liegt. Das Wachstumsverhalten in Abhängigkeit von der Kristalltemperatur ist qualitativ dasselbe, wie bei den SPA-LEED-Messungen (Abb. 6.3). Bei 450K werden ebenfalls stark gedämpfte Oszillationen beobachtet, während der Step Flow-Wachstumsmodus aber, aufgrund der höheren Ge-Aufdampftrate, bei höheren Kristalltemperaturen auftritt (870K statt 670K (SPA-LEED)).

Mißt man im ersten Minimum der Intensitätskurve ($T=450K$, Abb. 6.1, Pfeil) das Profil des (0,0)-Reflexes, beobachtet man eine "nierenförmige" Verteilung der diffusen Intensität um den Zentralreflex (Abb. 6.4). Martin Gierer hat im Rahmen seiner Habilitationssarbeit dieses Reflexprofil mit der Domänenmatrixmethode ausgewertet [Gie01b]. Im ersten Schritt der Profilanalyse wurde das 2D-Profil entlang der $[3\bar{3}\bar{2}]$ - und der $[1\bar{1}0]$ -Richtung aufintegriert, um Informationen über die Fehlordnung entlang der $[1\bar{1}0]$ - bzw. der $[3\bar{3}\bar{2}]$ -Richtung daraus zu gewinnen (Abb. 6.5, oben). Das Reflexprofil entlang der $[1\bar{1}0]$ -Richtung ist aufgespalten, was auf eine bevorzugte Inselgröße in dieser Richtung hindeutet. Mit der Domänenmatrixmethode wurde anschließend aus diesem Profil die Domänenverteilung bestimmt. Bei den Rechnungen wurden zwei Domärentypen ange-

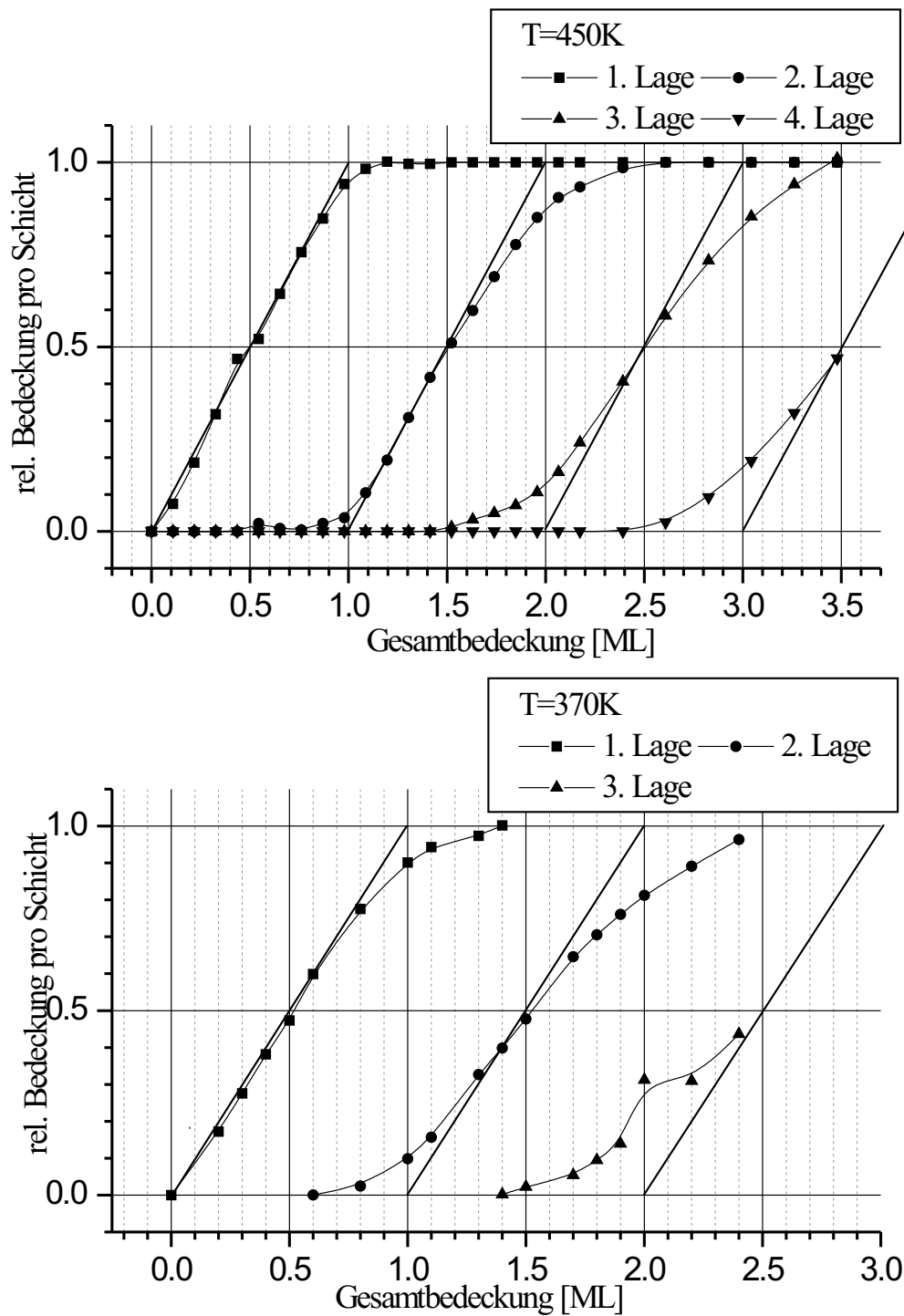


Abbildung 6.2: Entwicklung der Bedeckungen der einzelnen Lagen direkt abgeleitet aus den Beugungsintensitäten (Abb.6.1), dargestellt für die Kristalltemperaturen 370K und 450K. Die diagonal verlaufenden Geraden kennzeichnen die Entwicklung der einzelnen Lagenbedeckung für ein perfektes Lagenwachstum.

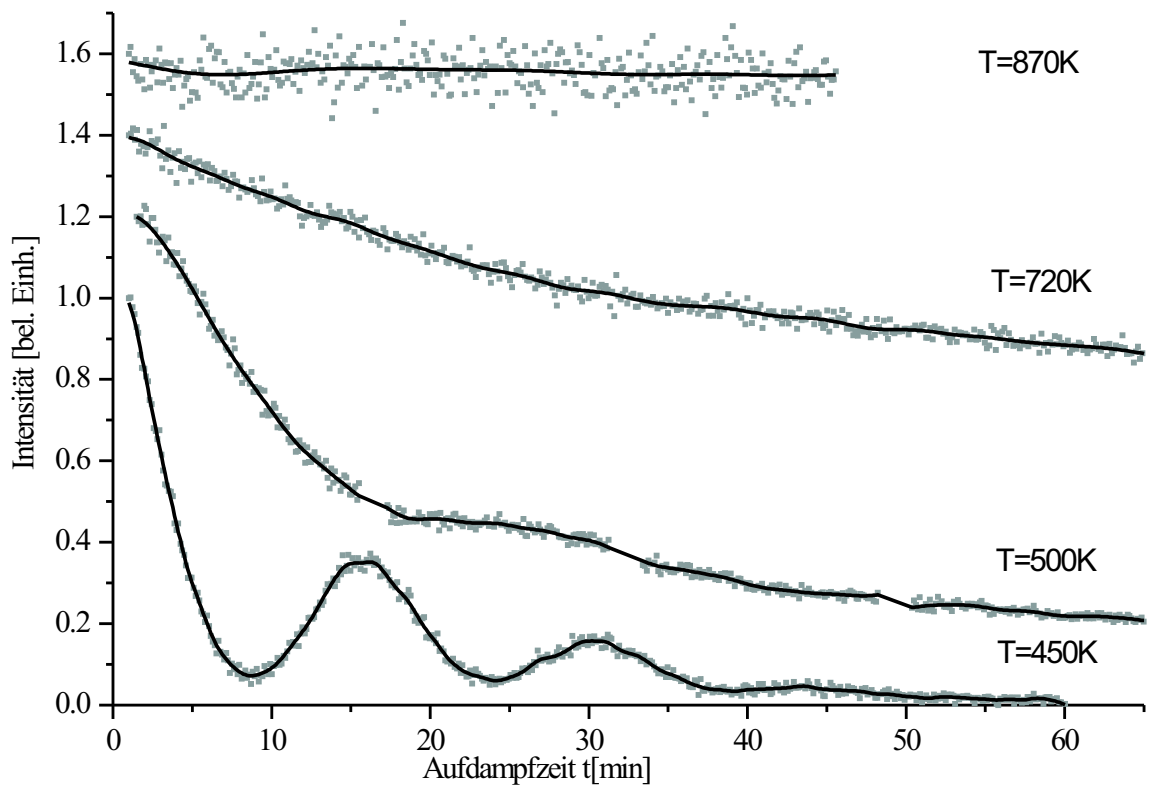


Abbildung 6.3: Intensitätsverlauf des $(1 \bar{1} 0.3)$ -Reflexes während des Aufdampfvorgangs, gemessen mit Röntgenbeugung. Das Wachstumsverhalten in Abhängigkeit von der Kristalltemperatur ist qualitativ das selbe, wie bei den SPA-LEED-Messungen (Abb. 6.1).

nommen, nämlich Inseln und Terrassen. Diese Annahme ist insofern gerechtfertigt, da bei dieser Bedeckung ($\Theta_{Ge} \approx 0.5\text{ML}$) näherungsweise nur eine Lage aufwächst (Abb. 6.2). Die aus den Rechnungen resultierende Inselverteilung ist in Abbildung 6.5 (unten) dargestellt. Die Analyse ergab, daß eine bevorzugte Inselgröße mit einer mittleren Länge von 36\AA auftritt. Die Inseln haben in dieser Richtung im Mittel einen Abstand von 72\AA . Senkrecht dazu, in der $[3\bar{3}\bar{2}]$ -Richtung ist das Profil nicht aufgespalten und läßt sich gut durch eine geometrische Verteilung der Domänenlängen anpassen, die zu einer mittleren Inselgröße von 44\AA führt. Dieses nierenförmige 2D-Reflexprofil konnte auch bei den Minima mit höheren Bedeckungen ($\Theta_{Ge} \approx 1.5, 2.5\text{ML}$) in der Intensitätskurve und bei den Minima in der Intensitätskurve bei $T_{K_{rist.}}=370\text{K}$ beobachtet werden. Diese Reflexprofile sind aber wegen der zunehmenden Rauigkeit weniger stark ausgeprägt als das oben beschriebene.

6.3 Ge auf Ge(113) mit Surfactants

Im nächsten Schritt der Untersuchung des Wachstumsverhaltens wurde betrachtet, welchen Einfluß die Voradsorption von Sb oder Bi auf das homoepitaktische Wachstum hat. Diese Messungen wurden ebenfalls *in situ* mit dem Oberflächendiffraktometer durchgeführt. Wie bei den vorangegangenen Messungen wurde die Intensität des $(1\ \bar{1}\ 0.3)$ -Reflexes während des Aufdampfvorgangs beobachtet.

Vor den eigentlichen Wachstumsexperimenten wurde die Ge(113)-Oberfläche mit 0.7-0.8ML Sb bzw. Bi belegt. Dabei stellt sich die in Kapitel 5.2 und 5.3 vorgestellten $c(2 \times 2)$ -Sb/Ge(113)- bzw. $p(2 \times 2)$ -Bi/Ge(113)-Überstrukturen ein. Anschliessend wurde bei verschiedenen Kristalltemperaturen Germanium auf die adsorbatbedeckte Ge(113)-Oberfläche aufgedampft. Diese Messungen wurde mit der selben Ge-Aufdampftrate wie bei den Röntgenmessungen auf der reinen Oberfläche durchgeführt. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 6.6 zusammengefaßt:

Ge auf $c(2 \times 2)$ -Sb/Ge(113): Bei der Kristalltemperatur 770K fällt die Intensität des $(1\ \bar{1}\ 0.3)$ -Reflexes exponentiell mit der Aufdampfzeit ab. Der Intensitätsverlauf ähnelt dem auf der reinen Fläche (720K, Abb. 6.3). Während ohne die Voradsorption von Sb die Intensität nach 60min auf 52% des Startwertes (0min) abgefallen ist, fällt sie mit Sb zum selben Zeitpunkt auf 18% ab. Daraus kann geschlossen werden, daß die mit Sb belegte Oberfläche während des Ge-Wachstums schneller als die reine Oberfläche aufraut. Eine Erklärung dafür liefert das Strukturmodell für die Sb-Rekonstruktion. Damit das Ge-Substrat fehlerfrei fortgeführt werden kann, müssen die Sb-Interstitialatome wieder entfernt werden. Die große mittlere Bindungsenergie der Sb-Atome in dieser Rekonstruktion sind ein Indez für die hohe Aktivierungsenergie dieses Vorgangs. Die Anwesenheit der Sb-Interstitialatome behindert damit das Lagenwachstum der Ge(113)-Oberfläche. Dieses Wachstumsverhalten tritt auch bei höheren Temperaturen auf. Während bei 870K auf der reinen Fläche schon der Step Flow-Wachstumsmodus beobachtet werden kann, erkennt man bei 900K auf der mit Sb bedeckten Oberfläche immer noch einen leichten Abfall in den Röntgenintensitäten. Das Ge-Wachstum wird auch in diesem Wachstumsmodus durch die Sb-Adsorbatatome behindert.

Ge auf $p(2 \times 2)$ -Bi/Ge(113): Die maximale Aufdampftemperatur wird durch die Desorp-

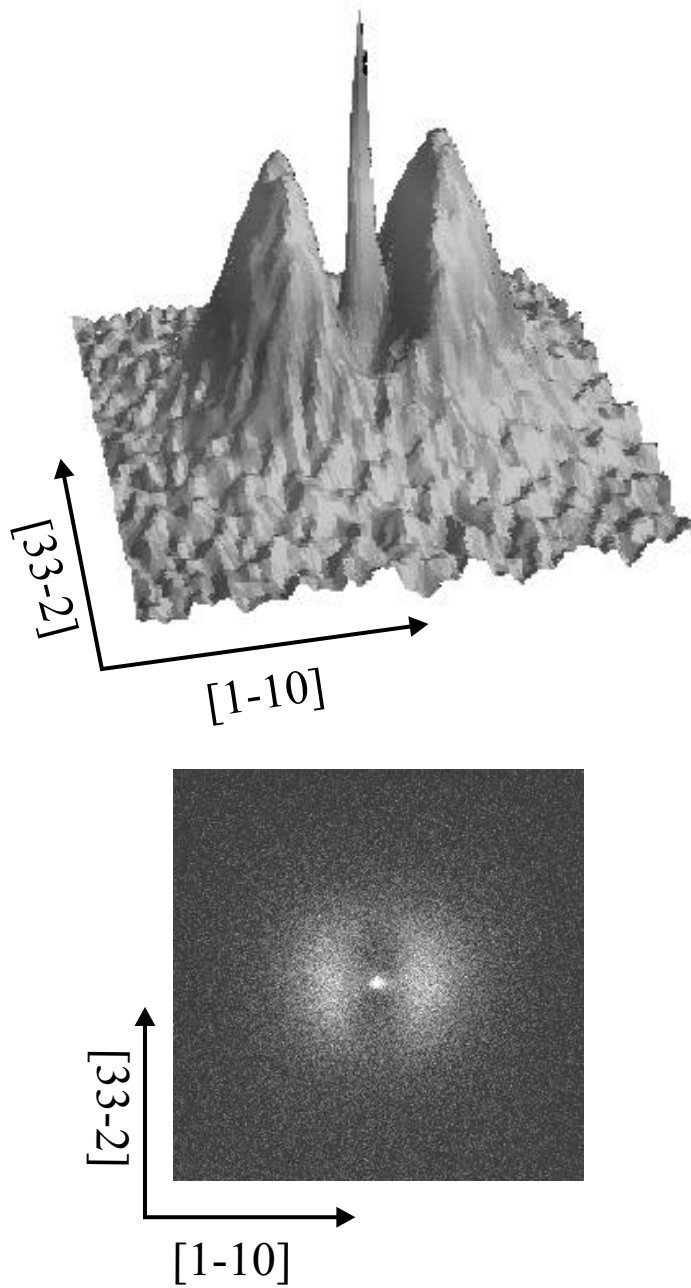


Abbildung 6.4: 2D-Reflexprofil des $(0,0)$ -Reflexes in einer Antiphasenbedingung ($S=2.5$) nach dem Aufdampfen einer halben Monolage Ge auf der Ge(113)-Oberfläche.

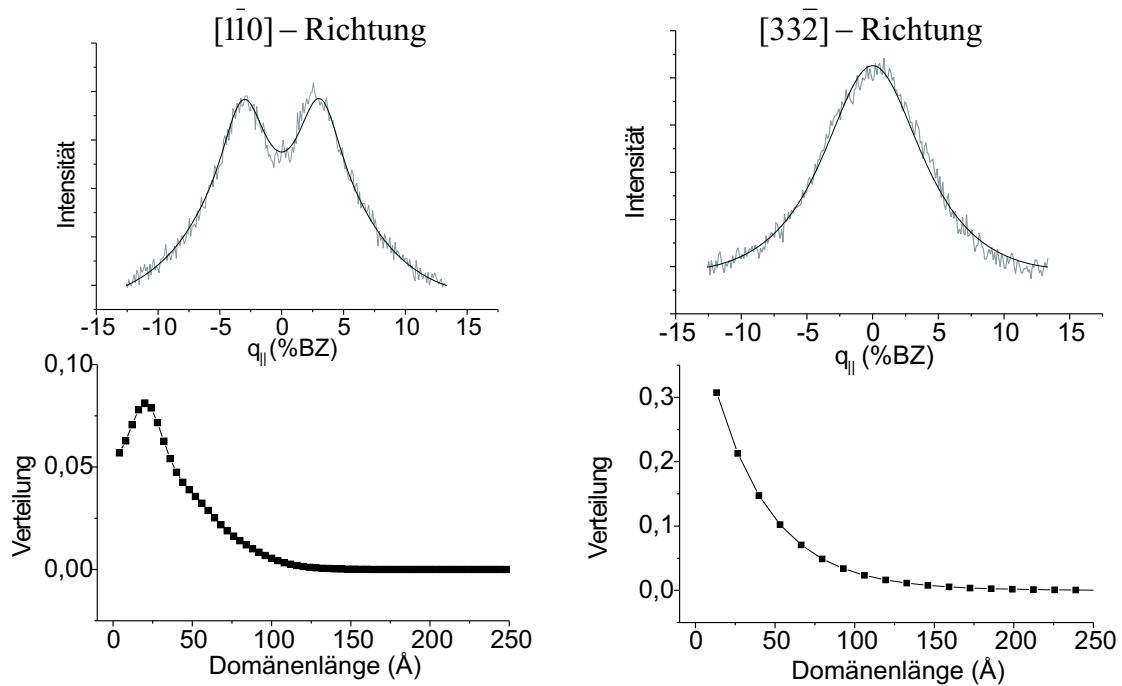


Abbildung 6.5: Oben: Eindimensional Reflexprofile die aus der Integration des 2D-Reflexprofiles hervorgegangen sind. Unten: Verteilung der Inselnängen, berechnet aus den integrierten Reflexprofilen durch die Domänenmatrixmethode.

tionstemperatur von Bi bestimmt. Für die Wachstumsmessungen wurde deshalb eine Kristalltemperatur von 670K gewählt. Will man bei höheren Temperaturen das Ge-Wachstum untersuchen, muß mit dem Germanium gleichzeitig auch Wismut aufgedampft werden, um die durch die Desorption bedingte Abnahme der Bi-Bedeckung auszugleichen. Die Intensität des $(1 \bar{1} 0.3)$ -Reflexes nimmt im Laufe des Aufdampfprozesses kontinuierlich ab, bis sie nach 40 min auf 0 abgefallen ist. Es ist offensichtlich, daß die durch die Bi induzierte Mikrofacettenbildung bereits aufgeraute Ge(113)-Oberfläche während des Aufdampfvorgangs stark aufräumt. Im Nachhinein erscheint es unsinnig Wachstumsexperimente auf einer solchen Oberfläche durchzuführen, zum Zeitpunkt der Wachstumsexperimente jedoch war die Struktur der $p(2 \times 2)$ -Bi-Rekonstruktion noch nicht bekannt.

6.4 Si auf Ge(113) mit und ohne Surfactants

Im letzten Teil der Messungen wurde das Wachstum von Silizium auf der reinen und der adsorbatbedeckten Oberfläche untersucht. Die Ergebnisse der hetero Wachstumsexperimente sind in Abbildung 6.7 dargestellt.

Si auf Ge(113): Bei 470K kann ansatzweise ein oszillatorisches Verhalten der Intensität des $(1 \bar{1} 0.3)$ -Reflexes beobachtet werden. Eine mögliche Erklärung könnte ein statistisches Inselwachstum sein. In diesem Modus sind die Si-Adatome nicht mobil genug um grössere Distanzen zu diffundieren und sich zu geschlossenen Inseln zusammenzufügen.

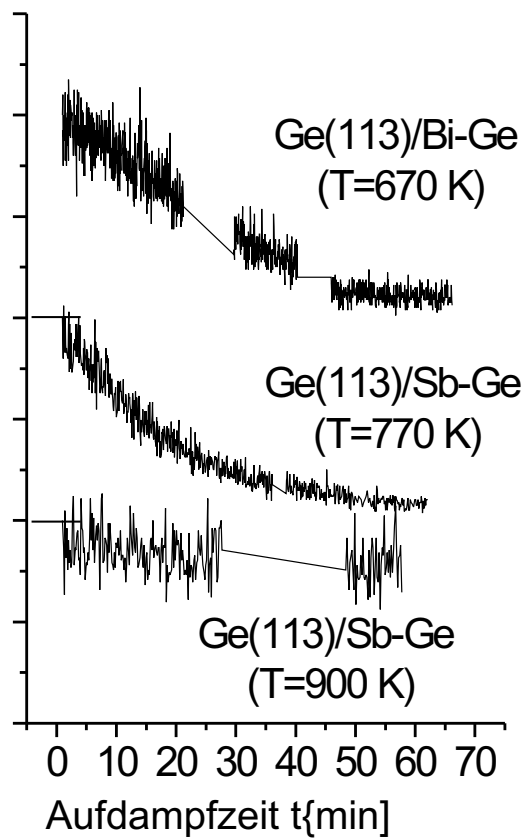


Abbildung 6.6: Intensitätsverlauf des $(1 \bar{1} 0.3)$ -Reflexes während des Aufdampfens von Ge auf der mit Sb und Bi belegten Ge(113)-Oberfläche, gemessen mit Röntgenbeugung.

Sie bleiben an ihrem Auftreffpunkt liegen oder diffundieren nur gehemmt umher. Auf einer glatten Substratoberfläche füllen die Si-Adatome somit statistisch die erste Lage auf, bis diese soweit geschlossen ist, daß die zweite Lage besetzt werden kann. Die Oberfläche rauht hier sehr schnell auf. Bei 670K und 770K dagegen steigt die Intensität erst an, um dann nach 40-50min wieder langsam abzufallen. Aus diesen Daten lassen sich leider keine Modelle für das Si-Wachstum ableiten. Dafür sind weitere Messungen wie zum Beispiel STM-Messungen notwendig. Messungen bei hohen Kristalltemperaturen 870-900K waren leider aufgrund eines Defekts an der Si-Quelle nicht mehr möglich.

Si auf Bi,Sb/Ge(113): Durch die Voradsorption von Bi und Sb änderte sich bei 670K der Wachstumsmodus für das Silizium. Durch den Einfluß der Metalladsorbate sind jetzt wie bei 470K (reine Fläche) stark gedämpfte Oszillationen erkennbar. Wie auch schon beim Ge-Wachstum kann beim Si-Wachstum keine Verbesserung der Wachstumseigenschaften beobachtet werden.

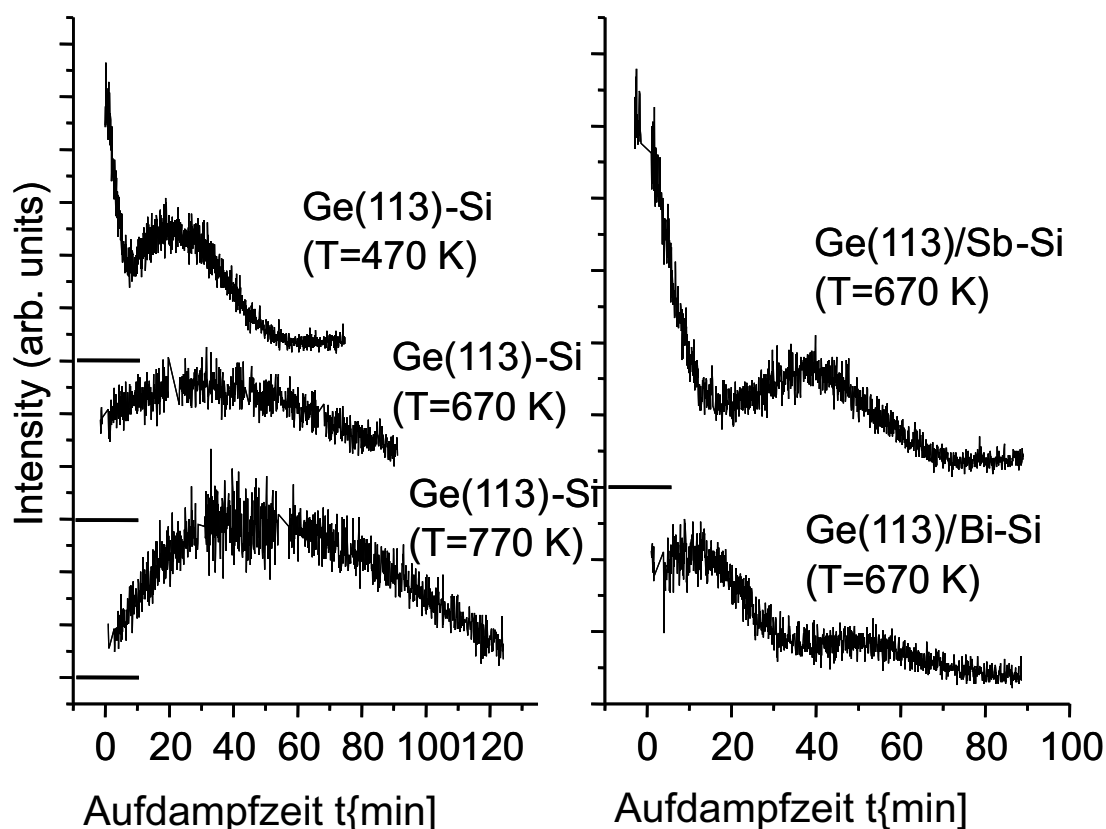


Abbildung 6.7: Intensitätsverlauf des $(1 \bar{1} 0.3)$ -Reflexes während des Aufdampfens von Si auf der mit Sb und Bi belegten Ge(113)-Oberfläche, gemessen mit Röntgenbeugung.

6.5 Zusammenfassung der Aufdampfexperimente

Mit dem Einsatz von oberflächensensitiven Beugungsmethoden wurde das Wachstum von Germanium und Silizium auf der Ge(113)-Oberfläche untersucht. Bei niedrigen Tempera-

turen ($T_{K_{rist.}} \approx 370 - 570K$) wächst Germanium sehr rau auf, es bilden sich 3D-Inseln. Erst bei hohen Temperaturen ($T_{K_{rist.}} \approx 670 - 870K$, abhängig von der Aufdampftrate) lassen sich im Step Flow-Modus glatte Germaniumfilme präparieren. Wie die Betrachtung der Adsorptionsgeometrien von Sb bzw. Bi vermuten ließ, eigneten sich auf der Ge(113)-Oberfläche diese beiden Adsorbate nicht als Surfactants. Es konnte durch die Voradsorption von Sb und Bi keine Verbesserung Wachstumseigenschaften von Germanium auf der Ge(113)-Oberfläche erzielt werden. Die Oberfläche rauhte im Vergleich zum Wachstum auf der reinen Oberfläche sogar schneller auf. Im Fall der Heteroepitaxie konnte weder auf der reinen Oberfläche, noch auf der mit Sb oder Bi bedeckten Oberfläche ein Wachstum glatter Si-Schichten erreicht werden.

Betrachtet man zum Vergleich die Adsorptionsgeometrien von Sb und Bi auf den (001)- und (111)-Ge- und Si-Oberflächen, dort wo sie das Halbleiterwachstum verbessern, daß heißt dort wo sie als Surfactants wirken, fällt auf, daß sie die zum Teil sehr komplizierten Rekonstruktionen der reinen Oberflächen ((7x7), c(8x2), (2x1)) aufgehoben und durch einfachere Adsorbatüberstrukturen ersetzt werden. Sind die Substratatome in den Rekonstruktionen der reinen Oberflächen zum Teil weit ausgelenkt, so befinden sie sich unter der Adsorbatschicht mehr oder weniger auf ihren idealen Gitterpositionen (siehe Kapitel 5.2.1 und 5.3.1). Es werden nur kleine Abweichungen festgestellt. Es scheint so, daß dieses Verhalten eine Voraussetzung für das erfolgreiche Wirken eines Surfactants ist. Auf der Ge(113)-Oberfläche ist diese Voraussetzung für Bi und Sb durch den Einbau der Sb-Interstitialatome und durch die Bi induzierte Mikrofacettierung nicht gegeben.

Literaturverzeichnis

- [Alb99] Six-circle diffractometer for surface diffraction using an in-vacuum x-ray detector, M. Albrecht, H. Antesberger, W. Moritz, H. Plöckl, M. Sieber and D. Wolf, *Rev. Sci. Instrum.* **70**, 3239, (1999)
- [Abu88] Photoelectron diffraction study of the atomic geometry of the $\sqrt{3}\times\sqrt{3}$ -Sb surface, T. Abukawa, C. Y. Park a. S. Kono, *Surf. Sci.* **201**, L513, (1988)
- [An00] Low Energy Electron Diffraction and X-Ray Photoelectron Spectroscopy Studies of Sb-induced Reconstruction on Si(113) 3×2 Surface, K.-S. An, C.-C. Hwang, C.-Y. Park and A. Kakizaki, *Jap. J. of Appl. Phys.* **39**, 2771, (2001)
- [Bat62] Vibrational Amplitudes in Germanium and Silicon, B.W. Battermann, D.R. Chipman, *Phys. Rev.* **127**, 690, (1962)
- [Bri87] Practical Surface Analysis by Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, Edited by D. Briggs and M.P. Seah, John Wiley a. Sons, (1987)
- [Bue59] Vector space and its application in crystal structure determination, M.J. Buerger, Wiley, New York, (1959)
- [Che97] Structure and stability of Bi layers on Si(111) and Ge(111) surfaces, C. Cheng, K. Kunc, *Phys. Rev. B* **56**, 10283, (1997)
- [Cho95] Atomic structure of the Sb/Si(100)-(2x1) surface, J.-H. Cho a. M.-H. Kang, *Phys. Rev. B* **51**, 5058, (1995)
- [Cop89] Surfactants in epitaxial growth, M. Copel, M.C. Reuter, E. Kaxiras, and R.M. Tromp, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 632, (1989)
- [Cri98] Sb/Si(110) 2×3 surface studied by high-resolution Si 2p core-level photoemission spectroscopy, A. Cricenti, C. Ottaviani, C. Comincioli, P. Perfetti a. G. Le Lay, *Phys. Rev. B* **58**, 7086, (1998)
- [Cri99] Sb/Si(110) 2×3 surface studied with scanning tunneling microscopy: Evidence for adatom reconstruction, A. Cricenti, P. Perfetti, G. Le Lay, J. Zeysing, G. Falkenberg, L. Seehofer a. R. L. Johnson, *Phys. Rev. B* **60**, 13280, (1999)
- [Ct99] Erster Germanium-Transistor auf Siliziumchip, c't Magazin für Computer Technik **25**, 56, (1999)

- [Cum97] Elastic Scattering Corrections in AES and XPS. II. Estimating Attenuation Length and Conditions Required for their Valid Use in Overlayer/Substrate Experiments, P.J. Cumpson and M.P. Seah, *Surf. Interface Anal.* **25**, 430, (1997)
- [Dab95] A novel surface reconstruction: subsurface interstitials stabilize Si(113) 3×2 , J. Dabrowski, H.-J. Müssig, G. Wolff, *Surf. Sci.* **331-333**, 1022, (1995)
- [Dab98] Surface reconstruction suggests a nucleation mechanism in bulk: Sb/Si(113) and 113 planar defects, J. Dabrowski, H.-J. Müssig, G. Wolf a. S. Hinrich, *Surf. Sci.* **411**, 54, (1998)
- [Eag93] Equilibrium Shape of Si, D.J. Eaglesham, A.E. White, L.C. Feldman, N. Moriya, and D.C. Jacobson, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1643, (1993)
- [Els91] Geometric and electronic structure of Sb on Si(111) by scanning tunneling microscopy, H.B. Elswijk, D. Dijkkamp and E.J. van Loenen, *Phys. Rev.* **B44**, 3802, (1991)
- [Fal99] Adsorbate-induced faceting of high-index semiconductor surfaces: antimony adsorbed on Ge(103), G. Falkenberg a. R. L. Johnson, *Appl. Surf. Sci.* **142**, 81, (1999)
- [Fei89] Surface structure determination by x-ray diffraction, R. Feidenhans'l, *Surf. Sci. Rep.* **10**, 105, (1989)
- [Fra95] High-resolution structural study of Bi on Si(001), G.E. Franklin, S. Tang, J.C. Woicik, M.J. Bedzyk, A.J. Freeman, J.A. Golovchenko, *Phys. Rev.* **B52**, R5515, (1995)
- [Gai97] Surface reconstructions and faceting of the Ga/Ge(113) system, Z. Gai, R. G. Zhao, B. Gao, H. Ji a. W. S. Yang, *Surf. Sci.* **383**, 1, (1997)
- [Gar99] STM studies of the initial stages of growth of Sb on Si(100) surfaces, B. Garni, I. I. Kravchenko a. C. T. Salling, *Surf. Sci.* **423**, 43, (1999)
- [Gay98] Ab-initio density functional calculations for Si(001)/Bi(1ML)-(2x1), S.C.A. Gay, S.J. Jenkins, G.P. Srivastava, *Surf. Sci.* **402-404**, 641, (1998)
- [Gib85] Direct Imaging of a Novel Silicon Surface Reconstruction, J.M. Gibson, M.L. McDonald, and F.C. Unterwald, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 1765, (1985)
- [Gie01] Determination of domain size distributions from LEED beam profiles: An optimization scheme based on maximum entropy method, M. Gierer, A. Iglesias and W. Moritz, *Surf. Sci.* **490**, 175, (2001)
- [Gie01b] Struktur und Fehlordnung an periodischen und aperiodischen Kristalloberflächen, M. Gierer, Habilitation, (2001)
- [Ham65] Significance Tests on the Crystallographic R Factor, W. Hamilton, *Acta. Cryst.* **18**, 502, (1965)

- [Han91] Study of successive phase transitions of the Si(001)-Bi surface by RHEED, T. Hanada, M. Kawai, Surf. Sci. **242**, 137, (1991)
- [Hbk95] Handbook of Auger Electron Spectroscopy, Edited by C.L. Hedberg, Published by Physical Electronics, Inc. (1995)
- [Hen94] Oberflächenphysik des Festkörpers, M. Henzler u. W. Göpel, Teubner Studienbücher Physik, B. G. Teubner (1994)
- [Hen78] Quantitative evaluation of random distributed steps at interfaces and surfaces, M. Henzler, Surf. Sci. **73**, 240, (1978)
- [Hor88] LEED Investigations of Si MBE onto Si(100), Reflection High-Energy Electron Diffraction and Reflection Electron Imaging of Surfaces, M. Horn, U. Gotter u. M. Henzler, Nato ASI Series, Series B: Physics Vol. 188, 463, (1988)
- [Hor91] Defect self-annihilation in surfactant-mediated epitaxial growth, M. Horn-von Hoegen, F.K. LeGoues, M. Copel, M.C. Reuter, and R.M. Tromp, Phys. Rev. Lett. **76**, 1130, (1991)
- [Hor99] Growth of semiconductor layers studied by spot profile analysing low energy electron diffraction, M. Horn-von Hoegen, Z. Kristallogr. **214**, 1, (1999)
- [Hov86] Low-Energy Electron Diffraction, M. v. Hove, W.H. Weinberg u. C.-M. Chan, Springer Series in Surface Sciences 6, Springer Verlag (1986)
- [Igl99] Ordering of subsurface interstitial atoms in the Ge(113) surface studied by SPA-LEED, A. Iglesias, M. Gierer, D. Wolf und W. Moritz, Surf. Sci. **442**, 357, (1999)
- [Igl00] LEED-Reflexprofilanalyse der reinen und bleibedeckten Ge(113)-Oberfläche, A. Iglesias, Dissertation, (2000)
- [Int59] International Tables of X-ray Crystallography, Vol. II, p 355, Kynoch, Birmingham, (1959)
- [Int92] International Tables of Crystallography, Vol.c, Edited by A.J.C. Wilson, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, (1992)
- [Jed99] Structure and missing-dimer probability distribution of the (2xn) Bi-induced Si(001) surface, N. Jedrecy, L. Gavioli, C. Mariani, V. Corradini, M.G. Betti, B. Croset, C. de Beauvais, Surf. Sci. **433-435**, 367, (1999)
- [Jen97] Comparative study of Sb bonding on group-IV semiconductor (001) substrates, S. J. Jenkins u. G. P. Srivastava, Phys. Rev B **56**, 9221, (1997)
- [Ji97] Surface reconstruction and faceting of group III/IV (113) systems - common characteristics of the stable surface structures, H. Ji, R. G. Zhao a. W. S. Yang, Surf. Sci. **371**, 349, (1997)

- [Jia99] Initial stages of Sb-mediated growth of Ge on Si(100): A first-principles study, M. Jiang, X-Y. Zhou, B-X. Li, and P-L. Cao, *Phys. Rev. B* **60**, 8171, (1999)
- [Kag00] Solving the phase problem in surface crystallography: Indirect excitation via a bulk reflection, V.M. Kaganer, M. Albrecht, A. Hirnet, M. Gierer, W. Moritz, B. Jenichen, K.H. Ploog, *Phys. Rev. B* **61**, R16355, (2000)
- [Kea66] Effect of Invariance Requirements on the Elastic Strain Energy of Crystals with Application to the Diamond Structure, P.N. Keating, *Phys. Rev.* **145**, 637, (1966)
- [Ken93] Structure of Sb monolayers on Ge(111) 2x1: A combined study using core-level photoemission, x-ray standing waves, and surface extended x-ray absorption fine structure, T. Kendelewicz, J. C. Woicik, K. E. Miyano, A. Herra-Gomez, P. L. Cowan, P. Pianetta a. W. E. Spicer, *J. Vac. Sci. Technol. B* **11**, 1449, (1993)
- [Kim97] Refined structure of $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ Sb/Si(111), C. Kim, D.A. Walko and I.K. Robinson, *Surf. Sci.* **388**, 242, (1997)
- [Ko99] Ge adatom adsorption, diffusion, and exchange on surfactant-covered Si(111) surfaces, Y-J. Ko, K.J. Chang and J-Y. Yi, *Phys. Rev. B* **60**, 1777, (1999)
- [Kus97] Dynamic process of structural phase transition on the Sb-induced Si(111) reconstruction surface observed by high-temperature scanning tunneling microscopy, Y. Kusumi, K. Fujita and M. Ichikawa, *Surf. Sci.* **372**, 28, (1997)
- [Lap81] A statistical model for the scattering of atoms from randomly stepped surfaces, J. Lapujoulade, *Surf. Sci.* **108**, 526, (1981)
- [Lar98] Structure of Ge(113): Origin and Stability of Surface Self-Interstitials, A. Larauciente, S.C. Erwin, L.J. Whitman, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5177, (1998)
- [Lei91] Adsorption of Sb on Ge(110) studied by photoemission and scanning tunneling microscopy, F. M. Leibsle, E. S. Hirschorn, A. Samsavar, T. Miller a. T.-C. Chiang, *Phys. Rev. B* **44**, 8115, (1991)
- [Len84] Diffraction from stepped surfaces, C.S. Lent and P.I. Cohen, *Surf. Sci.* **139**, 121, (1984)
- [Les95] Backreflection XSW and ARUPS studies of Sb/Ge(001)-2x1, A. Lessmann, W. Drube a. G. Materlik, *Surf. Sci.* **323**, 105 (1995)
- [Li95] Surface morphology induced by Ga and Sn overlayers on Si (100) and Si(311) surfaces, L. Li a. I. S. T. Tsong, *J. Vac. Sci. Technol. A.* **13**, 1473, (1995)
- [Loh92] Asymmetrical dimers on the Ge(001)-2x1-Sb surface observed using X-ray diffraction, M. Lohmeier, H.A. v. d. Vegt, R. G. v. Silfhout, E. Vlieg, J.M.C. Thornton, J. E. Macdonald a. P.M.L.O. Scholte, *Surf. Sci.* **275**, 190, (1992)

- [Loh93] Angle Calculatins for a Six-Circle Surface X-ray Diffractometer, M. Lohmeier and E. Vlieg, *J. Appl. Cryst.* **26**, 706, (1993)
- [Lon85] Atomic scattering factor: Temperature and other modifying factors, International Tables for X-Ray Crystallography, C.H. MacGillavry, G.D. Rieck and K. Lonsdale, Vol. III, chapter 3.3.5, page 232, D. Reidel Publishing Company (Kluwer academic publishing), Dordrecht, 1985
- [Lou97] Strain relaxation induced 1-dimensional and 0-dimensional structures: Bi on Ge(001), H.K. Louwsma, H.J.W. Zandvliet, B.A.G. Kersten, J. Chesneau, A. von Silfhout, B. Poelsema, *Surf. Sci.* **381**, L594, (1997)
- [Lym95] Adsorbate structure and substrate relaxation for the Sb/Si(001)-(2x1) surface, P. F. Lyman, Y. Qian, M. J. Bedzyk, *Surf. Sci.* **325**, L385, (1995)
- [Lym96] Adsorbate structure and vibrations on the Bi/Si(001)-(1x2) surface, P. F. Lyman, Y. Qian, T.-L. Lee, M. J. Bedzyk, *Phys. B* **221**, 426, (1996)
- [Mår90] Evidence for trimer reconstruction of Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sb: Scanning tunneling microscopy and first principle theory, P. Mårtensson, G. Meyer, N.M. Amer, E. Kaxiras and K.C. Pandey, *Phys. Rev. B* **43**, 7230, (1990)
- [Moo65] Cramming more components onto integrated circuits, G.E. Moore, *Electronics* **38**, 1959, (1965)
- [Mor88] Theory of Electron Scattering from Defects: Steps on surfaces with Non-equivalent Terraces, Reflection High-Energy Electron Diffraction and Reflection Electron Imaging of Surfaces, W. Moritz, Nato ASI Series, Series B: Physics Vol. 188, 175, (1988)
- [Müs96] Low coverage adsorption of Sb_4 on Si(113) studied by scanning tunneling microscopy, H.-J. Müssig, J. Dabrowski, W. Arabczyk, S. Hinrich a. G. Wolf, *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 982, (1996)
- [Müs01] Formation of atomically smooth, ultrathin oxides on Si(113), H.-J. Müssig, J. Dabrowski, S. Hinrich, *Solid State Electronics* **45**, 1219, (2001)
- [Nak95] Use of x-ray reflectivity for determining the Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Bi surface structure, S. Nakatani, T. Takahashi, Y. Kuwahara, M. Aono, *Phys. Rev. B* **52**, R8711, (1995)
- [Nak96] Structure determination of Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Sb surface by X-ray diffraction, S. Nakatani, Y. Kuwahara, T. Takahashi and M. Aono, *Surf. Sci.* **357**, 65, (1996)
- [Nog91] Structure of the Sb-terminated Si(100) surface, J. Nogami, A. A. Baski a. C. F. Quate, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 475, (1991)
- [Noh94] Adsorption of Bi on Si(001) surface: An atomic view, H.P. Noh, Ch. Park, D. Jeon, K. Cho, T. Hashizume, Y. Kuk, T. Sakurai, *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**, 2097, (1994)

- [Ove97] Surface atomic geometry of Si(001)-(2 x 1): A low-energy electron-diffraction structure analysis, H. Over, J. Wasserfall, W. Ranke, C. Ambiatello, R. Sawitzki, D. Wolf and W. Moritz, Phys. Rev. B **55**, 4731, (1997)
- [Pay92] Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients, M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias and J.D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. **64**, 1045, (1992)
- [Ped89] Surface Relaxation by the Keating Model: A Comparison with Ab-initio calculations and X-Ray Diffraction Experiments, J. S. Pedersen, Surf. Sci. **210**, 238, (1989)
- [Pfl92] The domain matrix method: A new calculation scheme for diffraction profile, S. Pflanz, W. Moritz, Acta. Cryst. A **48**, 716, (1992)
- [Rei99] Fabrication of high-mobility Ge p-channel MOSFETs on Si substrates, D. Reinking, M. Kammler, N. Hoffmann, M. Horn-von Hoegen, K.R. Hofmann, Electronic Letters **35**, 503, (1999)
- [Ren37] "Umweganregung" eine bisher unbeachtete Wechselwirkungserscheinung bei Raumgitterinterferenzen , M. Renninger, Z. Phys. **106**, 141, (1937)
- [Ric91] Surface extended x-ray adsorption fine structure studies of the Si(001) 2x1-Sb interface, M. Richter, J.C. Woicik, P. Pianetta, K.E. Miyano, T. Kendelewicz, C.E. Bouldin, W.E. Spicer, I. Lindau, J. Vac. Sci. Technol. A **9**, 1951, (1991)
- [Riu93] Derivation of a New Tangent Formula from Patterson-Function Arguments, J. Rius, Acta. Cryst. A **49**, 406, (1993)
- [Riu96] A Tangent Formula Derived from Patterson-Function Arguments. IV. The Solution of Difference Structures Directly from Superstructures Reflection, J. Rius, C. Miravittles, R. Allmann, Acta. Cryst. A **52**, 634, (1996)
- [Rob86] Crystal truncation rods and surface roughness, I.K. Robinson, Phys. Rev. **B33**, 3830, (1986)
- [Rob94] Surface crystallography, I.K. Robinson, Handbook on Synchrotron Radiation, edited by G. S. Brown and D. E. Moncton, volume 3, chapter 7, page 221, North-Holland, Amsterdam
- [Roe98] Photoelectron holography studies of Bi on Si(111), J.M. Roesler, T. Miller, T.-C. Chiang, Surf. Sci. **417**, L1143, (1998)
- [Ros92] The Ge(001) (2x1) reconstruction: asymmetric dimers and multilayer relaxation observed by grazing incidence X-ray diffraction, R. Rossmann, H.L. Meyerheim, V. Jahns, J. Wever, W. Moritz, D. Wolf, D. Dornisch and H. Schulz, Surf. Sci. **279**, 199, (1992)
- [Sch93] Resolution correction for surface X-ray diffraction at high beam exit angles, C. Schamper, H.L. Meyerheim, and W. Moritz, J. Appl. Cryst. **26**, 687, (1993)

- [Sch00] Initial stage of the Bi surfactant-mediated growth of Ge on Si(111): a structural study, T. Schmidt, J. Falta, G. Materlik, *Appl. Surf. Sci.* **166**, 399, (2000)
- [Sch98] Reexchange Controlled Diffusion in Surfactant-Mediated Epitaxial Growth: Si on As-Terminated Si(111), K. Schroeder, B. Engels, P. Richard and S. Blügel, *Phys. Rev. Lett.* **13**, 2873, (1998)
- [Shi00] Structure of the 'nanowire' and 2xn of Bi/Si(001), M. Shimomura, K. Miki, T. Abukawa, S. Kono, *Surf. Sci.* **447**, L169, (2000)
- [Shi93] Bi on Si(111): Two phases of the $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ surface reconstruction, R. Shioda, A. Kawazu, A.A. Baski, C.F. Quate, J. Nogami, *Phys. Rev. B* **48**, 4895, (1993)
- [Sil92] Structure determination of the Ge(111)-2x1-Sb surface using X-ray diffraction, R. G. v. Silfhout, M. Lohmeier, S. Zaima, J. F. v. d. Veen, P. B. Howes, C. Norris, J. M. C. Thornton u. A. A. Williams, *Surf. Sci.* **271**, 32, (1992)
- [Sri97] Theory of semiconductor surface reconstruction, G.P. Srivastava, *Rep. Prog. Phys.* **60**, 561, (1997)
- [Tak87] Evidence for a trimer in the $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Bi structure on the Si(111) surface by x-ray diffraction under nearly normal incidence condition, T. Takahashi, K. Izumi, T. Ishikawa, S. Kikuta, *Surf. Sci.* **183**, L302, (1987)
- [Tak96] First-principles calculations of the atomic and electronic structure of the Sb-Ge(111) (2x1) surface, N. Takeuchi, *J. Vac. Sci. Technol. A* **14**, 1652, (1996)
- [Tak96b] Structure determination of a Sb monolayer on Ge(111) from first-principles calculation, N. Takeuchi, *Phys. Rev. B* **53**, 7996, (1996)
- [Tak97] Symmetric dimers on the Ge(100)-2x1-Sb surface, N. Takeuchi, *Phys. Rev. B* **55**, 2417, (1997)
- [Tak00] First-principles calculations of the Si(110) (2x3) Sb surface, N. Takeuchi, *Phys. Rev. B* **61**, 16704, (2000)
- [Tan94] Bi-induced reconstructions on Si(100), S. Tang, A.J. Freeman, *Phys. Rev. B* **50**, 1701, (1994)
- [Ter85] Theory of the scanning tunneling microscope, J. Tersoff and D.R. Hamann, *Phys. Rev. B* **31**, 805, (1984)
- [Tor98] Application of x-ray direct methods to surface reconstructions: The solution of projected superstructures, X. Torrelles, J. Rius, F. Boscherini, S. Heun, B.H. Mueller, S. Ferrer, J. Alvarez, C. Miravittles, *Phys. Rev. B* **57**, R4281, (1998)
- [Tor99] Application of the 'direct methods' difference sum function to the solution of reconstructed surfaces, X. Torrelles, J. Rius, C. Miravittles, S. Ferrer, *Surf. Sci.* **423**, 338, (1999)

- [Vli97] Integrated Intensities Using a Six-Circle Surface X-ray Diffractometer, E. Vlieg, *J. Appl. Cryst.* **30**, 532, (1997)
- [Vli01] From beamtime to structure factors, E. Vlieg, www.esrf.fr/computing/scientific/joint_projects/ANA-ROD/index.html, (2001)
- [Vog98] Ge(113) reconstruction stabilized by subsurface interstitials: An x-ray diffraction structure analysis, H. Vogler, A. Iglesias, W. Moritz and H. Over, *Phys. Rev. B* **57**, 2315, (1998)
- [Voi95] Modification of growth kinetics in surfactant-mediated epitaxy, B. Voigtländer, A. Zinner, T. Weber, and H. Bonzel, *Phys. Rev. B* **51**, 7583, (1995)
- [Vos80] Accurate spin-dependent electron liquid calculation: correlation energy for local spin density analysis, S.H. Vosko, L. Wilk, N. Nussair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200, (1980)
- [Wan91] Observation and low-energy-electron-diffraction structure analysis of the Ge(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30°-Bi system, K.J. Wan, W.K. Ford, G.J. Lapeyre, J.C. Hermanson, *Phys. Rev. B* **44**, 6500, (1991)
- [Wan91b] Initial growth of Bi films on a Si(111) substrate: Two phases of $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ low-energy-electron-diffraction pattern and their geometric structures, K.J. Wan, T. Guo, W. K. Ford a. J. C. Hermanson, *Phys. Rev. B* **44**, 3471, (1991)
- [Wan92] Low energy electron diffraction studies of Si(111)-($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$) R30°- Bi system: observation and structural determination of two phases, K.J. Wan, T. Guo, W. K. Ford a. J. C. Hermanson, *Surf. Sci.* **261**, 69, (1992)
- [Wan92b] Observation and LEED I-V analysis of the Ge(111)-1x1 Sb system, K. J. Wan, W. K. Ford a. J. C. Hermanson, *Surf. Sci. Lett.* **268**, L253, (1992)
- [War69] X-ray diffraction, B.E. Warren, Addison Wesley, Reading, Mass. (1969)
- [Wec97] Multiple-Beam X-ray Diffraction for Physical Determination of Reflection Phases and its Applications, E. Weckert, K. Hümmer, *Acta. Cryst.* **53**, 108, (1997)
- [Woi91] Local bonding structure of Sb on Si(111) by surface extended x-ray-absorption fine structure and photoemission, J. C. Woicik, T. Kendelewicz, K. E. Miyano, C. E. Bouldin, P. L. Meissner, P. Pianetta a. W. E. Spicer, *Phys. Rev. B* **43**, 4331, (1991)
- [Woi91b] Determination of the Sb/Si(111) interfacial structure by back-reflection x-ray standing waves and surface extended x-ray-absorption fine structure, J. C. Woicik, T. Kendelewicz, K. E. Miyano, P. L. Cowan, C. E. Bouldin, B. A. Karlin, P. Pianetta a. W. E. Spicer, *Phys. Rev. B* **44**, 3475, (1991)

- [Woi94] Structural determination of the Si(111) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ -Bi surface by x-ray standing waves and scanning tunneling microscopy, J.C. Woicik, G.E. Franklin, C. Liu, R.E. Martinez, I.-S. Hwang, M. J. Bedzyk, J.R. Patel, J.A. Golovchenko, Phys. Rev. B **50**, 12246, (1994)
- [Wol96] Structural models for Sb on Si(113): an experimental and theoretical STM study, G. Wolf, H.-J. Müssig, J. Dabrowski, W. Arabczyk, S. Hinrich, Surf. Sci. **357-358**, 667, (1996)
- [ZHA95] Interfacial reaction and surface structures of the Pb/Si(113) system, R.G. Zhao, C. Hu and W.S. Yang, Surf. Rev. Lett. **2**, 245, (1995)

Danksagung

Allen, die an dieser Arbeit beteiligt waren, möchte ich danken:

Für das interessante Thema, die wertvollen Diskussionen und die gute Zusammenarbeit, gilt mein besonderer Dank Herrn Prof. Wolfgang Moritz .

Herrn Prof. Kurt Schroeder danke ich für die Durchführung der DFT-Rechnungen, die die Sb/Ge(113)-Strukturanalyse abrundeten.

Für die Berechnungen der Elektronendichtekarten mit den direkten Methoden danke ich Herrn Dr. Xavier Torrelles

Bei den Mitgliedern der Arbeitsgruppe „Oberflächendiffraktion“ bedanke ich mich herzlich für das gute Arbeitsklima. Besonders bei meinen Zimmernachbarn Frank Wendler und Dr. Martin Gierer bedanke ich mich, ohne euch wäre es nur halb so schön gewesen.

Speziell bei Dr. Martin Albrecht und Dr. Martin Gierer möchte ich mich dafür bedanken, daß sie sich mit mir bei den Messungen am Hasylab die Tage und Nächte um die Ohren geschlagen haben.

Herrn Dr. Oliver Bunk danke ich für die Bereitstellung seines Röntgenstrukturauswerteprogramms.

Bei den Mitarbeitern in den feinmechanischen und elektronischen Werkstätten bedanke ich mich für ihre sehr gute Arbeit, ohne die die guten Arbeitsbedingungen in den Labors am Institut nicht möglich wären.

Frau Renate Wunderlich danke ich für die perfekte Anfertigung der Germaniumkristalle.

Schließlich möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des Instituts für Kristallographie für die sehr angenehme und freundliche Arbeitsatmosphäre bedanken.

Nicht zuletzt möchte ich mich bei meiner Frau Regina für ihre große Unterstützung bedanken. Auch für das stundenlange Korrekturlesen gilt mein Dank.

Lebenslauf

Zur Person:	Alexander Hirnet geboren am 05.05.1969 in München verheiratet 1 Kind
Schulbildung: 1975-1985	Grund- und Realschule Geretsried Abschluß: Mittlere Reife
09/1988-05/1990	Berufsoberschule München Abschluß: fachgebundene Hochschulreife
Berufsausbildung: 1985-1987	Ausbildung zum Nachrichtengerätetechniker Siemens AG München
1987-1988	Ausbildung zum Informationselektroniker Siemens AG München
Hochschulbildung: 11/1990-01/1998	Studium der Physik an der Ludwig Maximilians Universität München Thema der Diplomarbeit: „Oberflächenstrukturanalyse der CdTe(001) c(2x2)-Rekonstruktion mittels Beugung langsamer Elektronen“
04/1998-12/2001	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Kristallographie und Angewandte Mineralogie, LMU München